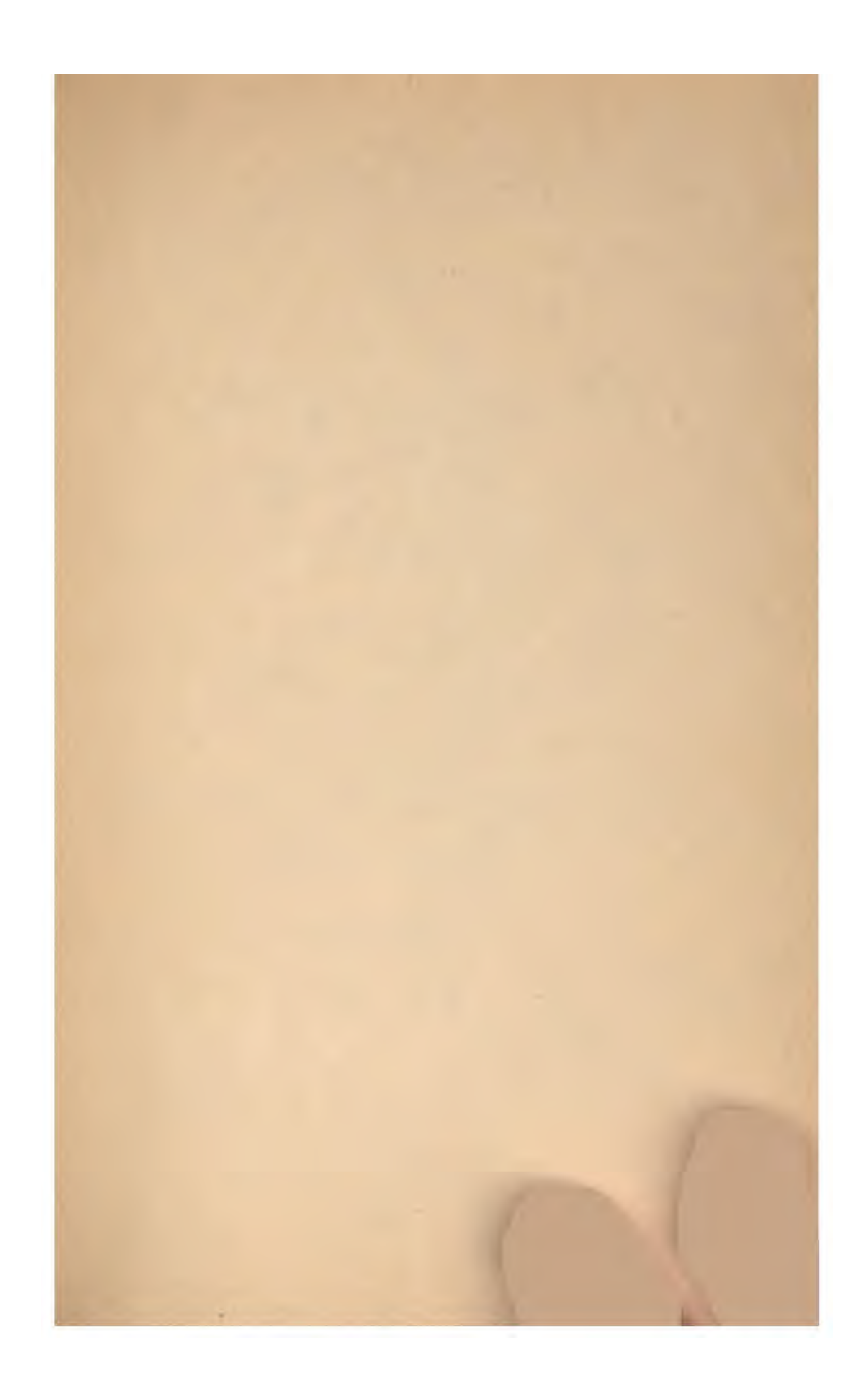

3 3433 06906597 1



PKA

Jahresbericht











Jahresbericht

über die Fortschritte

der

reinen, pharmaceutischen und technischen

Chemie,

Physik, Mineralogie und Geologie.

Bericht über die Fortschritte

der

Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften.

Für 1878.

Giessen.
J. Ricker'sche Buchhandlung.
1880.

Jahresbericht

über die Fortschritte

der

Chemie

und verwandter Theile anderer Wissenschaften.

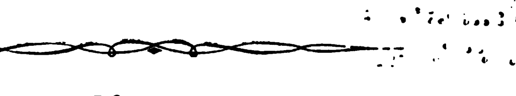
Unter Mitwirkung von

C. Hell, H. Klinger, E. Ludwig, A. Naumann,
F. Nies, H. Salkowski, G. Schultz, Zd. H. Skraup,
W. Weyl, K. Zöppritz

herausgegeben von

F. Fittica.

Für 1878.



Giessen.
J. Ricker'sche Buchhandlung.
1880.

Für den vorliegenden Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften ist bearbeitet worden :

die Zusammenstellung der Literatur von Prof. Naumann;

die allgemeine und physikalische Chemie von Prof. Naumann (Krystallkunde, allgemeine theoretisch-chemische und thermisch-chemische Untersuchungen) und Prof. Zöppritz (elektrisch-, magnetisch- und optisch-chemische Untersuchungen);

die anorganische Chemie von Prof. Hell;

die organische Chemie von Dr. Klinger (Allgemeines, Cyanverbindungen, Nitrile, Cyanamid, Urethane, Harnstoffe, Harnsäure), Dr. Fittica (Kohlenwasserstoffe, Halogenverbindungen, Nitroverbindungen, Amine [illegible] ihe), Dr. Breuer (aromatische Amine), [illegible] tz (Diazo- und Azoverbindungen, A [illegible] ttrei [illegible] aroma-

tische Alkohole, Phenole), Dr. Klinger (Aldehyde, Ketone, Campher, Chinone), Prof. Salkowski (Säuren und Säureamide), Dr. Klinger (Sulfosäuren, Organometallverbindungen, organische Phosphor- und Arsenverbindungen), Dr. Skraup (Alkaloïde, Kohlenhydrate, Glycoside), Prof. Ludwig (Eiweifskörper, Pflanzenchemie, Thierchemie), Dr. Skraup (Gährung und Fermente);

die analytische Chemie von Dr. Fittica;

die technische Chemie von Dr. Weyl;

die Mineralogie und chemische Geologie von Prof. Nies.

F. Fittica.

Aus der Reihe der Lebenden sind im Jahre 1878 folgende Chemiker ausgeschieden :

E. v. Gorup-Besanez (geb. 15. Jan. 1817, gest. 24. Nov. 1878), H. Boleslaw Fudakowski (geb. 26. Sept. 1834, gest. 26. Nov. 1878), A. Fleischer (geb. 19. Juli 1845, gest. 27. Nov. 1878), V. Regnault, A. Lamy, R. Apjohn, M. Augustin, F. A. Bohlen, H. Breitenbach, O. Heinrich, A. Isenbeck, L. Kunheim, C. A. Libosan, R. Simons, W. Umlauft, H. Vohl, R. Wagner, Malagutti, Fischer (Prag), R. Bellini, Gaultier de Claubry, G. Delafosse, A. Leymerie.

Inhaltsverzeichnifs.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Thermochemische Untersuchungen:

Elektrisch-chemische Untersuchungen:

Magnetisch-chemische Untersuchungen:

Optisch-chemische Untersuchungen:

Anorganische Chemie.

Vorlesungsversuche:

Organische Chemie.

Allgemeines:

Cyanverbindungen:

Nitrile, Cyanamid und Verwandtes:

Urethane, Harnstoffe, Sulfoharnstoffe:

Harnsäure und Abkömmlinge:

Kohlenwasserstoffe der Fettreihe:

Kohlenwasserstoffe der aromatischen Reihe:

Halogenverbindungen der Fettreihe:

II

Diazo- und Azoverbindungen (Indigo):

Alkohole der Fettreihe:

Aromatische Alkohole:

Phenole:

Chinone:

Säuren der Fettreihe:

Kohlenhydrate; Glycoside:

Eiweiſskörper:

Pflanzenchemie:

Thierchemie :

Gährung und Fermente:

Analytische Chemie.

Erkennung und Bestimmung organischer Substanzen:

Technische Chemie.

Allgemeines; Metalle, Legirungen:

Metalloïde; Säuren; Oxyde; Salze:

Explosive Körper; Zündmassen:

Thonwaaren, Glas:

Agriculturchemie; Dünger; Desinfection:

Animalische Nahrungsmittel und Abfälle:

Vegetabilische Nahrungsmittel und Abfälle:

Heizung und Beleuchtung:

Mineralogie.

Silicate mit Titanaten und Vanadinaten:

Titanate, Tantalate, Antimoniate:

Organoïde:

Mangelhaft bekannte Mineralien:

Pseudomorphosen:

Chemische Geologie.

Abkürzungen in den Citaten.

Eine eingeklammerte Zahl hinter einer Abkürzung bedeutet, dafs die citirte Bandzahl die einer 2., 3. . . . Reihe [Folge, série, series] ist.

Am. Acad. Proc. bedeutet : Proceedings of the American Academie of arts and sciences.

Am. Chemist „ : The American Chemist, edited by Chas. F. Chandler und W. H. Chandler. — New-York.

Anal. bedeutet : The Analyst, including the proceedings of the „society of public analysts". — London.

Ann. Chem. Pharm. „ Liebig's Annalen der Chemie u. Pharmacie, herausgegeben von F. Wöhler, H. Kopp, E. Erlenmeyer, J. Volhard. — Leipzig u. Heidelberg.

Ann. Chem. „ Liebig's Annalen der Chemie, herausgegeben von F. Wöhler, H. Kopp, A. W. Hofmann, A. Kekulé, E. Erlenmeyer, J. Volhard. — Leipzig u. Heidelberg.

Ann. chim. phys. „ Annales de chimie et de physique, par Chevreul, Dumas, Boussingault, Regnault, Wurtz. — Paris.

Ann. min. „ Annales des mines, rédigées par les ingénieurs des mines. — Paris.

Ann. Phys. „ Annalen der Physik und Chemie; neue Folge; unter Mitwirkung der physikalischen Gesellschaft in Berlin und insbesondere des Herrn H. Helmholtz herausgegeben von G. Wiedemann. — Leipzig.

Arch. néerland. „ Archives néerlandaises des sciences exactes et naturelles, publiées par la société hollandaise des sciences à Harlem et redigées par E. H. v. Baumhauer. — La Haye.

Arch. Pharm. „ Archiv der Pharmacie, redigirt von E. Reichardt. — Halle a. S.

Ber. bedeutet : Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin.

Berg. Hütt. Ztg. „ Berg- und Hüttenmännische Zeitung, red. von Br. Kerl und Fr. Wimmer. — Leipzig.

Berl. Acad. Ber. „ Monatsberichte der Academie der Wissenschaften zu Berlin.

Bull. soc. chim. „ Bulletin de la société chimique de Paris; comprenant le procés-verbal des séances, les mémoires présentés à la société et l'analyse des travaux de chimie pure et appliquée; par MM. J. Bouis, P. T. Clève, G. Daremberg, Ph. de Clermont, P. P. Dehérain, Ch. Friedel, Ch. Girard, A. Henninger, F. de Lalande, F. Le Blanc, A. Riche, G. Salet, P. Schutzenberger, G. Vogt, E. Willm, A. Wurtz.

Chem. Centr. „ Chemisches Centralblatt, redigirt von R. Arendt. — Leipzig.

Chem. Ind. bedeutet : Die chemische Industrie. Monatsschrift, herausgegeben vom „Verein zur Wahrung der Interessen der chemischen Industrie Deutschlands"; redigirt von Dr. Emil Jacobsen. — Berlin.

Chem. News „ Chemical News, edited by W. Crookes. — London.

Chem. Soc. J. „ The Journal of the Chemical Society of London. — London.

Compt. rend. „ Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'académie des sciences. — Paris.

Dingl. pol. J. „ Polytechnisches Journal, herausgegeben von E. M. Dingler, später von J. Zeman u. F. Fischer. — Augsburg.

Gazz. chim. ital. „ Gazzetta chimica italiana. — Palermo.

Jahrb. geol. Reichsanst. bedeutet : Jahrbuch der k. k. geologischen Reichsanstalt. — Wien.

Jahrb. Min. bedeutet : Neues Jahrbuch für Mineralogie, Geologie und Paläontologie; von G. Leonhard u. H. B. Geinitz. — Stuttgart.

JB. f. bedeutet : Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften. Unter Mitwirkung von C. Hell, H. Klinger, E. Ludwig, A. Naumann, F. Nies, H. Salkowski, G. Schulz, Zd. H. Skraup, W. Weyl, K. Zöppritz, herausgegeben von F. Fittica. — Gießen.

Jenaische Zeitschr. f. Med. u. Naturw. bedeutet : Jenaische Zeitschrift für Medicin und Naturwissenschaft; herausgegeben von der medicinisch-naturwissenschaftlichen Gesellschaft zu Jena. — Leipzig.

J. pr. Chem. bedeutet : Journal für praktische Chemie, herausgegeben von H. Kolbe. — Leipzig.

Landw. Vers. Stat. bedeutet : Die landwirthschaftlichen Versuchs-Stationen. Organ für naturwissenschaftliche Forschungen auf dem Gebiete der Landwirthschaft. Unter Mitwirkung sämmtlicher deutschen Versuchs-Stationen herausgegeben von Friedrich Nobbe. — Berlin.

Leipz. naturf. Ges. Ber. bedeutet : Sitzungsberichte der naturforschenden Gesellschaft zu Leipzig.

Lond. geol. soc. Q. J. bedeutet : The Quarterly Journal of the Geological Society. — London.

Lond. R. Soc. Proc. bedeutet: Proceedings of the Royal Society of London.

Min. Mitth. bedeutet : Mineralogische Mittheilungen von G. Tschermak. — Wien.

Monit. scientif. bedeutet : Le moniteur scientifique; Journal des sciences pures et appliquées; par le Dr. Quesneville. — Paris.

N. Arch. ph. nat. „ Archives des sciences physiques et naturelles, nouvelle période. — Genève.

N. Petersb. Acad. Bull. „ Bulletin de l'académie des sciences de St.-Petersbourg.

Pharm. J. Trans.	bedeutet	: Pharmaceutical Journal and Transactions. — London.
Phil. Mag.	„	The London, Edinburgh and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science, conducted by R. Kane, W. Thomson and W. Francis. — London.
Rep. Br. Assoc.	„	Report of the ... Meeting of the British Association for the Advancement of Science. — London.
Russ. Zeitschr. Pharm.	„	Pharmaceutische Zeitschrift für Rufsland; herausgegeben von der pharmaceut. Gesellschaft in St. Petersburg; redigirt von A. Peltz.
Sill. Am. J.	„	The American Journal of Science and Arts; J. D. Dana and B. Silliman. — Newhaven.
Verh. geol. Reichsanst.	bedeutet	: Verhandlungen der k. k. geologischen Reichsanstalt. — Wien.
Wien. Acad. Ber.	bedeutet	: Sitzungsberichte der mathematisch-naturwissenschaftlichen Klasse der Academie der Wissenschaften zu Wien.
Württemb. Jahresh.	„	Württembergische naturwissenschaftliche Jahreshefte. Herausgegeben von H. v. Fehling, O. Fraas, F. v. Kraufs, P. v. Zech. — Stuttgart.
Zeitschr. anal. Chem.	bedeutet	: Zeitschrift für analytische Chemie; herausgegeben von R. Fresenius. — Wiesbaden.
Zeitschr. geol. Ges.	„	Zeitschrift der deutschen geologischen Gesellschaft. — Berlin.
Zeitschr. Kryst.	„	Zeitschrift für Krystallographie und Mineralogie. Unter Mitwirkung zahlreicher Fachgenossen des In- und Auslandes herausgegeben von P. Groth. — Leipzig.
Zeitschr. physiol. Chem.	„	Zeitschrift für physiologische Chemie, herausgegeben von F. Hoppe-Seyler. — Strafsburg.

Weitere Abkürzungen entsprechen den obigen oder den ausführlichen Titeln so nahe, dafs von einer erschöpfenden Verzeichnung hier abgesehen werden darf.

Corresp.	bedeutet	Correspondenz
corr.	„	corrigirt
red.	„	reducirt
Gew.	„	Gewicht
resp.	„	respective
Thl.	„	Theil
spec.	„	specifisch.

In diesem Jahresbericht bedeuten die Symbole der Elemente die nachverzeichneten *Atomgewichte* :

Aluminium	Al=27,4	Jod	J=127	Sauerstoff	O=16
Antimon	Sb=122 *)	Kalium	K=39	Schwefel	S=32
Arsen	As=75	Kobalt	Co=59	Selen	Se=79,4
Baryum	Ba=137,1	Kohlenstoff	C=12	Silber	Ag=108
Beryllium	Be=13,8 [1])	Kupfer	Cu=63,5	Silicium	Si=28
Blei	Pb=207	Lanthan	La=139 [6])	Stickstoff	N=14
Bor	Bo=11	Lithium	Li=7	Strontium	Sr=87,6
Brom	Br=80	Magnesium	Mg=24	Tantal	Ta=182
Cadmium	Cd=112	Mangan	Mn=55	Tellur	Te=128
Cäsium	Cs=133	Molybdän	Mo=96	Thallium	Tl=204
Calcium	Ca=40	Natrium	Na=23	Thorium	Th=231
Cer	Ce=138 [2])	Nickel	Ni=59	Titan	Ti=50
Chlor	Cl=35,5	Niob	Nb=94	Uran	Ur=180
Chrom	Cr=52	Osmium	Os=199	Vanadium	V=51,3
Didym	Di=145 [3])	Palladium	Pd=106	Wasserstoff	H=1
Eisen	Fe=56	Phosphor	P=31	Wismuth	Bi=210
Erbium	Er=170 [4])	Platin	Pt=197	Wolfram	Wo=184
Fluor	Fl=19	Quecksilber	Hg=200	Yttrium	Y=91 [7])
Gallium	Gl=70	Rhodium	Rh=104	Zink	Zn=65
Gold	Au=197	Rubidium	Rb=85,4	Zinn	Sn=118
Indium	In=113,4 [5])	Ruthenium	Ru=104	Zirkonium	Zr=90
Iridium	Ir=198				

***) Wahrscheinlich; nach neueren Untersuchungen von F. Keſsler.**

1) Beryllerde = Be_2O_3. — 2) Ceriumoxyde = Ce_2O_3 und CeO_2. — 3) Didimoxyd = Di_2O_3. — 4) Erbiumoxyd = Er_2O_3. — 5) Indiumoxyd = In_2O_3. — 6) Lanthanoxyd = La_2O_3. — 7) Yttererde = Y_2O_3.

Alle Temperaturangaben beziehen sich, wofern nicht ausdrücklich das Gegentheil ausgesprochen ist, auf die hunderttheilige Scale.

Für die Bezeichnung der **Maafse** und **Gewichte** sind diejenigen Abkürzungen gebraucht, welche nach Beschlufs des Bundesraths durch Bekanntmachung im Reichsanzeiger vom 13. December 1877 zur Einführung für den amtlichen Verkehr, sowie den Unterricht in den öffentlichen Lehranstalten den Bundesregierungen unterbreitet sind. Dieselben unterscheiden sich von den bisher im Jahresbericht üblichen nur wenig; es sind die folgenden:

A. Längenmaafse:

Kilometer	km
Meter	m
Centimeter	cm
Millimeter	mm.

B. Flächenmaafse:

Quadratkilometer	qkm
Hectar	ha
Aar	a
Quadratmeter	qm
Quadratcentimeter	qcm
Quadratmillimeter	qmm.

C. Körpermaafse:

Kubikmeter	cbm
Hectoliter	hl
Liter	l
Kubikcentimeter	ccm
Kubikmillimeter	cmm.

D. Gewichte:

Tonne	t
Kilogramm	kg
Gramm	g
Milligramm	mg.

E. Sonstige Maafseinheiten:

Meterkilogramm	mkg
Atmosphäre	atm
Calorie oder Wärmeeinheit	cal
Procent	Proc.
Promille	Prom.

Berichtigungen.

Im JB. f. 1867 :

S. 684 Z. 7 v. u. statt Brummer lies Brunner.

Im JB. f. 1875 :

S. 1157 Z. 8 v. u. statt $C_{10}H_8$ lies C_8H_8.

S. 1370 links Z. 3 v. u. statt Disimmethydroxamsäure lies Disimmthydroxamsäure.

S. 1374 rechts Z. 13 v. u. statt 580 lies 550.

Im JB. f. 1876 :

S. 1038 Z. 11 v. u. statt frenden lies fremden.

Im JB. f. 1877 :

S. 361 Z. 4 v. o. statt Coquillon lies Coquillion.

S. 364 Z. 9 v. u. statt Isopropyläthylen lies Isopropylacetylen.

S. 424 Anm (2) statt JB. f. 1867 lies JB. f. 1868.

S. 575 Z. 11 v. u. statt Mendelson liés Mendelsohn.

S. 587 Z. 7. v. u. statt Munje- lies Munji-.

S. 909 Z. 4 v. u. statt Alloxantin lies Aloxanthin uud Z. 11 v. o. statt Alloxanthin lies Aloxanthin.

S. 1084 Z. 8 v. u. statt P. Römer lies H. Römer.

S. 1108 Z. 7 v. o. statt C. Riley lies E. Riley.

S. 1307 lies 1307 statt 1207.

S. 1317 Marginaltitel und Z. 10 v. o. statt Wiluewit lies Waluewit.

S. 1409 rechts schalte ein : D'Arsonval siehe Arsonval d' und D'Almeida siehe Almeida d'.

S. 1412 links schalte ein : Fautrat (L.), Feuchtigkeit der Luft 1106.

S. 1422 links Z. 17 v. u. statt Wiluewit lies Waluewit.

S. 1426 rechts Z. 18 v. u. statt Tiberica lies Tiberiça.

S. 1436 rechts Z. 18 v. o. statt 1100 lies 1109.

S. 1464 rechts Z. 4 v. o. statt 1051 lies 1056.

S. 1503 rechts Z. 16 v. o. statt Wiluewit lies Waluewit.

Im JB. f. 1878 :

S. 1 Z. 12 v. u. statt parallele- lies parallel-.

S. 26 Z. 8 v. u. statt Drivate lies Derivate.

S. 34 Z. 8 v. o. statt Dampfschichte lies Dampfdichte.

S. 55 Z. 2 v. u. statt K_2MnO_4 lies $KMnO_4$.

S. 99 Z. 22 v. o. ist das Wort die zu streichen.

S. 100 Z. 1 v. u. statt Ag_3 lies Ag_2.

S. 105 Z. 6 v. u. statt Zink- lies Zinn-.

S. 150 Z. 6 v. o. statt NO_4 lies NO_2.

S. 165 Z. 13 v. o. statt Einfach- lies Dreifach-.

S. 216 Z. 9 v. u. statt als lies dafs.

S. 273 Z. 17 v. o. streiche einmal das Wort „durch".

S. 297 Z. 15 v. u. lies Wesentlich statt Wesentlieh.

S. 320 Z. 1 und 8 v. o. statt Mayer lies Meyer.

S. 321 Z. 18 v. o. statt gefärbt lies gefärbte.

S 339 Z. 13 v. u. statt diäthylglycolsaure lies diäthylglyoxylsaure.

S. 361 Z. 4 v. o. statt Mosoxalsäure lies Mesoxalsäure.

S. 387 Z. 3 v. u. statt bereit lies bereitet.

S. 400 Z. 16 v. u. statt $C_{16}H_{10}$ lies $C_{16}H_{12}$.

S. 402 Z. 3 v. o. statt $C_{16}H_{10}$ lies $C_{16}H_{12}$ und Z. 12 v. o. statt $(C_6H_5)_2C_4H_4$ lies $(C_6H_5)_2C_4H_2$.

S. 403 Z. 13 v. o. statt dessen lies deren und Z. 2 v. u. statt gewaschn lies gewaschen.

S. 408 Z. 10 v. u. statt unterchloriger Säure lies Salzsäure.

S. 414 Z. 11 v. o. statt erstarrt in lies erstarrt nicht in.

S. 415 ist der Marginaltitel Allylalkoholdibromid zu streichen und Z. 6 v. o. statt C_2Cl_4 lies C_2Cl_6.

S. 422 Z. 12 v. o. statt Tetrachlor- lies Pentachlor-.

S. 452 Z. 5 u. 6 v. o. statt $HgCl_2 . N(C_7H_7NH_2)_2$ lies $HgCl_2(C_7H_7NH_2)_2$.

S. 460 Z. 11 v. o. statt auf lies gegen.

S. 464 Z. 1 v. o. statt wird das Chlor durch NH_3 lies wird das NH_3 durch Chlor.

S. 486 Z. 1 v. o. statt p-Azosulfoxybenzol- lies p-Azosulfoxylbenzol- und Z. 22 v. o. statt oxybenzolresorcin lies oxylbenzolresorcin und Z. 1 v. u. statt p-Azosulfoxybenzolsalicylsäure lies p-Azosulfoxylbenzolsalicylsäure.

S. 487 Z. 17 v. o. statt sulfoxybenzol- lies sulfoxylbenzol-.

S. 500 Z. 2 v. u. statt kystalli- lies krystalli-.

S. 502 Z. 3 v. u. statt Paranitrophenol lies Paranitrophenetol.

S. 510 Z. 6 v. o. statt welches lies welche.
S. 518 Z. 10 v. o. statt Alkohol lies Alkohole.
S. 521 Z. 15 v. u. statt seinerseits lies ihrerseits.
S. 526 Marginaltitel statt Amylglycol lies Amylenglycol.
S. 551 Z. 10 v. o. statt erhielt lies erhielten.
S. 559 Anm. (1) statt Pentabromorcin lies Pentabromresorcin.
S. 596 Z. 11 v. u. statt Fresenius (6) lies Fresenius (4).
S. 612 Marginaltitel statt Aethylalkohol lies Acetaldehyd.
S. 617 Marginaltitel statt Butylchloralhydrat lies Butylchloralcyanhydrat.
S. 637 Anm. (6) statt 654 bis 645.
S. 639 Z. 2 v. u. statt Mothode lies Methode.
S. 653 Marginaltitel statt Nitrochinon lies Naphtochinon.
S. 684 Z. 15 v. u. statt stutirte lies studirte und Z. 2 v. u. statt tritt lies findet.
S. 700 Marginaltitel statt PCl_5 lies PCl_3.
S. 719 Z. 1 v. o. statt Bothfärbung lies Rothfärbung.
S. 724 Z. 1 v. o. statt Diallylcarbinoljodür lies Diäthylcarbinoljodür.
S. 738 Z. 8 v. o. statt *Glycosid* lies *Glycerid*.
S. 755 Z. 1 v. u. statt Dinitrotroluidin lies Dinitrotoluidin.
S. 756 Z. 13 v. o. ist das Wort „bei" zu streichen.
S. 809 Z. 3 u. 4 v. u. statt Schmelzen desselben Salzen lies Schmelzen von Salzen desselben.
S. 812 Z. 7 v. o. statt das lies des.
S. 828 Z. 15 v. u. statt an lies als.
S. 839 Marginaltitel statt Mandelbeeren lies Maulbeeren.
S. 840 Marginaltitel statt Mandelbeeren lies Maulbeeren.
S. 841 Z. 2 v. u. statt Amidodibromsulfosäure lies Amidodibromsulfobenzolsäure.
S. 882 Z. 3 v. u. statt dargestelit lies dargestellt.
S. 919 Z. 7 v. u. statt Umwaudlung lies Umwandlung.
S. 926 Z. 9 v. u. statt dem lies den.
S. 938 Marginaltitel statt Mandelbeeren lies Maulbeeren.
S. 958 Z. 15 v. o. statt Lobelinsäure lies Lobeliasäure und Z. 4 v. u. statt Capcaicin lies Capsaicin.
S. 970 Z. 1 v. o. statt untersuche lies untersuchte.
S. 974 Z. 7 v. u. statt sebst lies selbst.
S. 1010 Z. 9 v. u. statt erscheint, also lies erscheint als.
S. 1023 Z. 14 v. u. statt Glyxoal lies Glyoxal.
S. 1026 Anm. (1) Z. 2 statt animal lies animaux.
S. 1029 Z. 16 v. o. statt camp lies champ.
S. 1050 Z. 7 v. u. statt Anweudung lies Anwendung und Z. 6 v. u. statt Uhrgalses lies Uhrglases.
S. 1074 Z. 11 v. u. statt Glyccerin lies Glycerin.
S. 1082 Z. 9 v. u. statt Canthardin lies Cantharidin.
S. 1116 Z. 10 v. o. statt einlauchende lies eintauchende.

S. 1118 Z. 1 v. u. statt Hypochloride lies Hypochlorite.

S. 1124 Marginaltitel statt im lies in.

S. 1127 Z. 2 v. o. statt Kiserit lies Kieserit.

S. 1146 Z. 10 v. o. statt euter lies butter; Z. 1 und 3 v. u. statt Dextran lies Dextrin.

S. 1147 Z. 2 v. o. statt Dextran lies Dextrin.

S. 1158 Z. 17 v. o. statt Zersetzung lies Zusammensetzung.

S. 1165 Z. 2 v. u. statt Schwefelwasserstoff lies Schwefelkohlenstoff.

S. 1169 Z. 2 v. o. statt erhalten lies verhalten und Z. 2 v. u. statt issylalkohol lies lissylalkohol und statt Emustionsmittel bis Emulsionsmittel.

S. 1190 Z. 4 v. u. statt Hopp lies Kopp.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Krystallkunde.

Th. Liebisch (1) legt in einer Mittheilung zur *analytisch-geometrischen Behandlung der Krystallographie* die im Nachlafs von C. Fr. Gaufs enthaltenen krystallographischen Sätze dar.

H. J. S. Smith (2) hat die *Eigenschaften eines parallelepipedischen Systems* untersucht. V. v. Lang (3), der Berichterstatter, hat nachgewiesen, dafs mit Bezug auf die blofse krystallographische Symmetrie, was Smith als Isoschematismus bezeichnet, fünf Fälle zu unterscheiden sind. Die Krystalle können nämlich isoschematisch sein nach 1. gar keiner Fläche (asymmetrisches System), 2. einer einzigen Fläche (monosymmetrisches System), 3. drei zu einander senkrechten Flächen (rhombisches System), 4. allen Flächen einer Zone und der dazu senkrechten Fläche (tetragonales und hexagonales System), 5. jeder Fläche (reguläres System). Zu diesem Ergebnifs gelangt man blofs mit Hülfe des Gesetzes von der Rationalität

(1) Zeitschr. Kryst. 2, 25 bis 41. — (2) Zeitschr. Kryst. 2, 204 aus Proc. of the Cristallol. Soc. Lond. 1877, 40. — (3) Lehrb. der Krystallographie.

der Indices, welches im Einklange ist mit der Anschauung, daſs die Krystalle aus parallelepipedisch angeordneten Molekülen bestehen, von denen je drei, die nicht in einer Geraden liegen, eine Krystallfläche bestimmen. Ist daher eine Fläche A mit der Fläche B isoschematisch nach der Fläche Ω, so werden beide Flächen durch gewisse Moleküle hindurchgehen. Die zwei Gruppen von Molekülen liegen aber im Allgemeinen nicht symmetrisch gegen Ω, sonst hätten ja A und B dieselben physikalischen Eigenschaften, was ja nur in speciellen Fällen stattfindet. Ebenso wird, wenn die Gerade P durch Moleküle hindurchgeht, auch die isoschematische Gerade Q durch Moleküle hindurchgehen, da ja in diesem Falle P als Kante, d. h. als Durchschnittslinie zweier Flächen aufgefaſst werden kann. Auf den Linien P und Q sind jedoch im Allgemeinen die Moleküle verschieden angeordnet, welche Verschiedenheit aber vom Durchschnittspunkte O der beiden Geraden aus nicht wahrzunehmen sein wird. Da nun der ganze Raum um O in solche Linienpaare zerlegt werden kann, so wird von O aus gesehen die Anordnung der Moleküle scheinbar symmetrisch nach Ω sein. Smith bezeichnet dies als „symmetry of aspect“ und untersucht mit Hülfe der Invariantentheorie, wie viele Fälle solcher Symmetrien in einem parallelepipedisch angeordneten System von Punkten möglich sind. Derselbe kommt natürlich auch zu den obigen fünf Fällen, für welche die Bedingungsgleichungen im Sinne jener Theorie aufgestellt werden.

A. Kenngott (1) weist auf die Nothwendigkeit hin, bei der Wahl der *Grundgestalten der Krystallspecies* gewisse Grenzen aufzustellen.

Fr. Klocke (2) hat die *Aetzfiguren der Alaune* untersucht. Die bisher untersuchten verschiedenen Alaunarten verhielten sich ganz gleich. Es waren : Kali-Thonerde-A., Ammoniak-Thonerde-A., Kali-Chrom-A., Ammoniak-Eisen-A. und Kali-Eisen-A.

(1) Jahrb. Min. 1878, 337 bis 349. — (2) Zeitschr. Kryst. 3, 126 bis 146.

Die Aetzfiguren auf den Oktaëderflächen sind dreiseitige vertiefte Pyramiden. Das Verhältniſs der Gröſse der Aetzfiguren zu dem Umfang der Fläche, auf welcher sie entstehen, ist kein bestimmtes. Auch die Abmessungen der gleichzeitig entstandenen Aetzfiguren derselben Fläche weichen oft sehr von einander ab. Die Vertheilung der Figuren über die geätzte Fläche ist eine durchaus regellose. Die Aetzfiguren auf den Hexaëderflächen sind vertiefte vierseitige Pyramiden. An den Dodekaëderflächen entstehen keine deutlichen Aetzfiguren, sondern nur kleine in der Mitte etwas breitere Furchen parallel den angrenzenden Oktaëderkanten. Die verschiedenen Arten der Herstellung der Aetzfiguren laufen alle auf eine stärkere oder schwächere Auflösung des Krystalls hinaus. Die Aetzfiguren am Alaun entstehen durch einen augenblicklichen Bildungsvorgang und sind unveränderlich in ihrer Gröſse vom Augenblick ihres Erscheinens bis zu ihrem Verschwinden, in Lösungen, welche den Krystall stark angreifen. Auch der Grad der Vertiefung ist constant. Auch andauernde mikroskopische Beobachtung der Krystalle zeigte, daſs die im Moment des Einlegens in Wasser entstehenden Aetzfiguren sich nur während einer begrenzten Zeit erhalten und dann verschwinden, ohne daſs dann noch neue gebildet werden bei der übrigen Auflösung des Krystalls. Sonach deutet das Vorhandensein von Aetzfiguren mit Sicherheit auf eine stattgefundene Auflösung, während die Abwesenheit derselben noch kein absoluter Beweis für das Gegentheil ist. Klocke hält es für sehr wahrscheinlich, daſs die Flächen der Aetzfiguren gesetzmäſsige Krystallflächen seien und führt Gründe hierfür auf. Die angestellten Messungen — bei welchen der Combinationswinkel einer Fläche der Aetzfiguren mit der geätzten Krystallfläche durch Einstellung auf den von diesen Flächen reflectirten Lichtschein einer vor dem Goniometer befindlichen Lampe bestimmt wurde — gaben für die verschiedenen untersuchten Alaunarten keine entsprechende Verschiedenheit der Winkel, ebenso zeigte sich kein Einfluſs der Art der Herstellung der Aetzfiguren auf die Gröſse der gemessenen Combinationskanten. Dagegen ergaben sich für

jeden untersuchten Krystall andere Winkel. Die Flächen der Aetzfiguren auf den Oktaëderflächen fallen in die Zonen der Oktaëderkanten und gehören nach den Messungen Triakisoktaëdern an. Die Flächen der Aetzfiguren auf den Hexaëderflächen fallen gleichfalls in die Zonen der Oktaëderkanten und gehören nach den Messungen Ikositetraëdern an. — Durch Säuren werden auf den Oktaëderflächen der Alaune andere Aetzfiguren hervorgerufen als durch Wasser oder wässerige Lösungen, nämlich durch Salzsäure oder Salpetersäure von bestimmter Concentration sechsseitige vertiefte Pyramiden. Drei Flächen dieser Aetzfiguren sind Triakisoktaëderflächen, während die drei dazwischenliegenden zu einem Ikositetraëder gehören. Ganz concentrirte Säuren rufen gar keine Aetzfiguren hervor, bei großer Verdünnung entstehen ausschließlich die dreiseitigen Wasserfiguren; überhaupt kommt bei jeder Concentration entweder nur die eine oder nur die andere Art der Figuren gleichzeitig vor, nie beide Formen gemischt. Die Figuren auf den Hexaëderflächen waren dieselben wie bei der Aetzung mit Wasser. — Legt man mit Aetzfiguren bedeckte Alaune in ihre gesättigte Lösung, so tritt bei ungehinderter Verdunstung augenblicklich Fortwachsung ein und die Aetzeindrücke werden wieder ausgefüllt.

Derselbe (1) hat nachgewiesen, daß schon eine ganz geringfügige Verdünnung einer gesättigten *Alaun*lösung ausreicht, um auf einem hineingebrachten *Krystall* augenblicklich deutliche *Aetzfiguren* hervorzurufen, also ihn anzugreifen. Eine solche Einwirkung wird von der Pfaundler'schen (2) Theorie auch gefordert. Denn wenn schon in der gesättigten Lösung ein Austausch von Molekülen zwischen Flüssigkeit und Krystall stattfindet, so muß bei jeder Verdünnung sogleich eine deutliche Auflösung eintreten. In dem vorliegenden Falle war also nichts zu bemerken von der von Lecoq de Boisbaudran (3) behaupteten Trägheit des Krystalls, wonach eine Krystallfläche

(1) Zeitschr. Kryst. **2**, 293 bis 298. — (2) Vgl. JB. f. 1875, 2; f. 1869, 59. — (3) In der im JB. f. 1875, 2 angeführten Abhandlung.

ohne Zunahme und Verlust sich unverändert in einer Flüssigkeit soll erhalten können, deren Concentration sich innerhalb merklicher Grenzen ändere.

Derselbe (1) hat das *Wachsen und Abschmelzen der Alaune* in Lösungen isomorpher Substanzen mikroskopisch beobachtet. Jede Alaunart ist löslich in der vollkommen gesättigten Lösung einer anderen Alaunart, und zwar sind es sowohl die leichter löslichen Alaune in der gesättigten Lösung der schwerer löslichen, als auch umgekehrt. Es wurde diese Thatsache unmittelbar nachgewiesen an der Entstehung von Aetzfiguren an den Oktaëderflächen eingelegter Krystalle. Hiermit ist die Lecoq de Boisbaudran'sche (2) Ansicht widerlegt, daſs ein Salz in der gesättigten Lösung einer mit ihm isomorphen Substanz unangegriffen bleiben könne. Trotz Verhinderung der Verdunstung bilden sich auf dem Krystall gleichzeitig mit den Aetzfiguren Fortwachsungen, welche der anfänglich in Lösung befindlichen Alaunart angehören. Diese Substanzausscheidung ist bedingt durch Aufnahme des zweiten Alauns in die Lösung und findet in einer den sich lösenden Krystall umgebenden concentrirteren Zone statt. Die Fortwachsungen entstehen nicht, wenn durch Schütteln das Zustandekommen einer solchen Zone verhindert wird. Die Fortwachsungen bleiben von Aetzfiguren frei und erweisen sich dadurch als gleichartig mit der anfänglich in Lösung befindlichen Substanz. Den nach Lehmann (3) um den wachsenden Krystall sich bildenden substanzärmeren Hof bezeichnet Klocke als Wachsthumshof und den um den sich lösenden Krystall entstehenden substanzreicheren als Lösungshof. Beim Einbringen von Alaunkrystallen in übersättigte und erkaltende Lösungen sind die Auflösungserscheinungen durch massenhafte Substanzabscheidung für das Auge verdeckt, jedoch mechanisch und chemisch nachweisbar. Eine mit zwei Alaunarten gesättigte Lösung vermag nach dem

(1) Verh. der naturforsch. Ges. zu Freiburg i. B. 7, 3; Zeitschr. Kryst. 552 bis 575. — (2) JB. f. 1875, 44. — (3) JB. f. 1877, 10.

Abfiltriren die Krystalle ihrer Componenten noch anzuätzen, ebenso die Krystalle anderer Alaunarten. (Beim Vermischen gleicher Volume für dieselbe Temperatur gesättigter Lösungen tritt bei einigen Substanzen Uebersättigung ein.) Krystalle welche zwei Alaunarten gleichzeitig enthalten bekommen in gesättigten Lösungen keine Aetzfiguren, sondern werden unregelmäſsig angefressen. Dagegen werden normale Aetzfiguren auf denselben durch Wasser erhalten. Krystalle mit nur geringer Beimengung einer anderen Alaunart verhalten sich wie reine Krystalle. Ein Alaunkrystall wächst in der Lösung einer anderen Alaunart nicht gleichmäſsig weiter, wie in seiner eigenen Lösung, sondern bedeckt sich mit einzelnen Fortwachsungen, welche näher beschrieben werden.

H. Baumhauer (1) schlieſst aus weiteren (2) *Aetzversuchen* mit geschmolzenem Aetzkali an *Quarzkrystallen*, daſs die letzteren im Falle der gröſsten Complication als Vierlinge aufzufassen sind. Zwei Individuen gleicher Drehung verwachsen nach dem gewöhnlichen Gesetze und jedes enthält eingelagert, wohl auch angelagert, Theile von entgegengesetzter Drehung nach dem Gesetze : Zwillingsebene $\infty P 2$, indeſs nie so, daſs dieselben sich durch das Auftreten von zweierlei Rhomben- oder Trapezflächen an dem freien Ende erkennen lassen.

F. Meyer (3) beschreibt Sein Verfahren zur *Darstellung* einzelner *regelmäſsiger Krystalle* in beliebiger Gröſse.

W. C. Röntgen (4) hat Sein (5) Verfahren zur Erzeugung von *Wärmeleitungsfiguren* auf Krystallflächen für drei Krystallsorten, Quarz, Gyps und Kupfervitriol, ausführlich beschrieben, da hauptsächlich die Wasserhaltigkeit und Polirbarkeit eine wesentliche Modification bedingen, und zugleich einige photographische Bilder der Figuren vorgelegt.

(1) Zeitschr. Kryst. **2**, 117; im Ausz. Jahrb. Min. 1878, 655. — (2) JB. f. 1877, 19. — (3) Arch. Pharm. [3] **13**, 342. — (4) Zeitschr. Kryst. **3**, 17 bis 24. — (5) JB. f. 1874, 72.

Allgemeine theoretisch-chemische Untersuchungen.

N. Lockyer (1) machte bezüglich der *zusammengesetzten Natur der Elemente* die vorläufige Anzeige, dafs nach Schlüssen aus dem Verhalten der Elemente, welches demjenigen bekannter Verbindungen analog sei, abgesehen vom Calcium, viele Elemente ebenfalls zusammengesetzt seien. Derselbe (2) reichte dann der französischen Academie eine Abhandlung in englischer Sprache ein, welche nach der Uebersetzung in's Französische Ihm vorgelegt und dann veröffentlicht (3) wurde. Dieselbe enthält vergleichende spectralanalytische Beobachtungen der Elemente einerseits und der Sonne und anderer Gestirne andererseits, welche sich nach Lockyer leicht erklären, wenn man die Annahme einer allmählichen Dissociation der Elemente zuläfst.

H. Wilde (4) sucht in einem Aufsatz über den *Ursprung der Elemente* und einige neue *Beziehungen der Atomgewichte* nach Zusammenhängen zwischen den Abständen der Planeten einerseits und den Atomgewichten andererseits. Die höheren Elemente seien aus den niedrigeren durch Condensation unter uns unbekannten kosmischen Bedingungen gebildet worden, aber der Zeitpunkt der Auflösung in die ursprünglichen letzten Bestandtheile sei nach den erkannten mathematischen Beziehungen wohl nicht mehr ferne.

Fr. Wächter (5) stellt Betrachtungen an über das *Volum der Atome.* Die Constitution der Materie stelle sich als eine dreifache dar: 1) Moleküle, die kleinsten Theilchen einer chemischen Verbindung; 2) Elementarmoleküle, die kleinsten Theilchen eines chemischen Elements; 3) Atome, die kleinsten Theilchen der Materie überhaupt. Als Resultat Seiner Abhandlung hebt Wächter hervor, dafs man am füglichsten alle

(1) Compt. rend. **87**, 673. — (2) Compt. rend. **87**, 1023. — (3) Compt. rend. 1879, **88**, 148 bis 154. Bezüglich dieses Gegenstandes äufsern sich auch Chem. News **38**, 235, 291; Pharm. J. Trans. [3] **9**, 530. — (4) Chem. News **38**, 66, 96, 107. — (5) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **77**, 729 bis 745; Chem. Centr. 1878, 649, 667.

Atome als gleich grofs, gleich schwer und qualitativ identisch anzusehen hat, wie diefs seinerzeit schon Demokritos, der griechische Philosoph des Alterthums gelehrt hat. Wenn daher Alex. Naumann (1) sage: „Es sind also demokritische und chemische Atomtheorie so grundverschieden, wie atomistische Lehren es überhaupt nur sein können", so müsse er diefs, von dem dargelegten Standpunkte aus, in Abrede stellen und sie im Gegentheil als identisch bezeichnen.

Fr. Wächter (2) macht auf Beziehungen zwischen den *Atomgewichten der Elemente* aufmerksam.

A. F. Nogues (3) beschreibt ein graphische Darstellung der *Atomgewichte* und *Atomvolume* von *Elementen* und hieraus sich ergebende Beziehungen.

J. A. R. Newlands (4) hat die *Atomgewichte der Elemente*, auf verschiedene Einheiten bezogen und, in Gruppen von je 7 und je 10 abgetheilt, zusammengestellt. Derselbe (5) nimmt wiederholt (6) die Priorität bezüglich des *periodischen Gesetzes* in Anspruch.

J. P. Cooke (7) fand durch die Synthese des Schwefelantimons und die Analyse des Brom- und Jodantimons für das *Atomgewicht des Antimons* Zahlen, die alle mehr oder weniger nahe an 120 herangingen. Die aus der Analyse des Chlorantimons abgeleitete fehlerhafte Zahl 122 erklärte sich durch einen Gehalt des Chlorids an Oxyd oder Oxychlorid, welcher entsteht, indem das in hohem Grade hygroskopische Chlorantimon Feuchtigkeit anzieht und diese sich beim nachherigen Erhitzen, d. h. bei der Destillation des Präparats, mit einem kleinen Theile des Chlorantimons umsetzt, unter Entweichen von Chlorwasserstoff und Bildung von Antimonoxyd oder -oxychlorid.

(1) Grundrifs der Thermochemie, Braunschweig 1869, S. 12. — (2) Ber. 1878, 11. — (3) Chem. News **38**, 170. — (4) Chem. News **37**, 255. — (5) Chem. News **38**, 106. — (6) Vgl. JB. f. 1875, 7. — (7) Sill. Am. J. [3] **15**, 41 bis 49 und 107 bis 124; Ber. 1878, 225 (Corresp.); im Ausz. Zeitschr. anal. Chem. **17**, 531. Siehe auch diesen Bericht unter anorganischer Chemie.

R. Schneider (1) giebt geschichtliche Bemerkungen hinsichtlich der Bestimmungen des *Atomgewichts des Antimons* und hebt die Uebereinstimmung der von Ihm (2) früher durch Reduction eines ungewöhnlich reinen Antimonglanzes im Strome von reinem Wasserstoffgas und Wägung des hinterbliebenen metallischen Antimons gefundenen Zahl 120,3 mit derjenigen von Cooke (3) hervor.

H. Herwig (4) findet aus elektrischen Versuchen höchstens 0,0000372 mg Wasser auf eine Molekülschicht von 2.1 qcm Fläche gehend, und nimmt demnach als den oberen Grenzwerth für die *Distanz der Wassermoleküle* 0,186 Milliontel mm. Speciell für Wassermoleküle hatte Lorenz (5) von verwandten Gesichtspunkten aus, aber auf weniger unmittelbarem Wege, als obere Grenze der Distanz 0,1 Milliontel mm berechnet. W. Thomson (6) leitet aus ganz anderen Gesichtspunkten als untere Grenze derselben Distanz den Werth 0,05 Milliontel mm ab.

D. Tommasi (7) führt die Verbindungswirkungen, die sogenannten *katalytischen Wirkungen* fein zertheilter Körper wie *Platinschwamm, Kohlepulver* u. s. w. auf Gasgemenge zurück auf gleichzeitig auftretende Wärmewirkungen. Die Condensation ist mit einer Wärmeentbindung verknüpft, welche den Verbindungsvorgang einleitet und dieser ist wieder eine weitere Quelle von Wärmeentbindung. Ein Gas, welches mit zwei anderen unter dem Einfluſs von Platinschwamm Verbindungen bilden kann, verbindet sich vorzugsweise mit demjenigen, welches einen gröſseren Absorptionscoëfficienten für Platin hat, also bei seiner Verdichtung mehr Wärme frei werden läſst. Letzterer ist z. B. für Wasserstoff 1,75; für Sauerstoff 9,35; für Kohlenoxyd 9,42; für schweflige Säure 65,00. Demgemäſs ist nachgewiesen, daſs

(1) Ann. Phys. [2] **5**, 265 bis 281; J. pr. Chem. [2] **18**, 402. — (2) JB. f. 1856, 387. — (3) Siehe den vorstehenden Artikel. — (4) Ann. Phys. [2] **4**, 475. — (5) JB. f. 1870, 71. — (6) JB. f. 1870, 72. — (7) Ber. 1878, 811 Corresp.) aus Instituto lombardo [2] **11**.

in Gemischen von Wasserstoff und Kohlenoxyd mit Sauerstoff vorzugsweise das Kohlenoxyd oxydirt wird.

Berthelot (1) kommt auf die in Gemeinschaft mit dem jetzt verstorbenen Péan de Saint-Gilles unternommenen Versuche über Aetherification (2) zurück. Derselbe hat nunmehr die *Rolle der Hülfssäuren bei der Aetherification* auf das Princip der gröfsten Arbeit (3) zurückgeführt. Die einschlägigen Versuche sind thermischer und chemischer Natur. Bei den letzteren wurde Chlorwasserstoffgas durch ein abgekühltes Gemenge von Essigsäure und Alkohol zu gleichen Aequivalenten absorbirt, so dafs man folgende drei Systeme erhielt:

I. $C_2H_4O_2 + C_2H_6O + {}^1/_{60}HCl$, d. h. für 106 g der Mischung 0,67 g HCl;
II. $C_2H_4O_2 + C_2H_6O + {}^1/_8 HCl$, „ „ „ „ „ „ „ 4,77 g HCl;
III. $C_2H_4O_2 + C_2H_6O + {}^1/_3 HCl$, „ „ „ „ „ „ „ 11,84 g HCl.

Für ein bestimmtes Gewicht jeder Mischung, welches vorher verschiedenen Umständen ausgesetzt war, wurde die freie Chlorwasserstoffsäure für sich und die Summe der beiden Aciditäten bestimmt, woraus sich die ätherificirten Antheile ergaben. Jeder Versuch wurde doppelt angestellt und lieferte die nachstehenden Werthe :

(1) Compt. rend. 86, 1227, 1296; Chem. Centr. 1878, 443, 473. — (2) Vgl. JB. f. 1877, 25; f. 1862, 386; f. 1861, 591. — (3) JB. f. 1877, 88.

Versuchsbedingungen:	Die Mischung enthält:								
	0,67 g HCl			4,77 g HCl			11,84 g HCl		
	Aetherificirte Antheile			Aetherificirte Antheile			Aetherificirte Antheile		
	im Ganzen[1])	Essigsäure[2])	Chlorwasserstoffsäure[3])	im Ganzen	Essigsäure	Chlorwasserstoffsäure	im Ganzen	Essigsäure	Chlorwasserstoffs.
In der Kälte, sofort nach der Absorption . . .	9,6	9,6	0,0	58,7	58,7	0,0	72,3	72,3	0,0
„ „ „ , nach 6 Stunden	—	—	—	73,6	73,6	0,0	75,8	75,8	0,0
„ „ „ , „ 8 „	68,3	68,3	0,0	73,8	73,8	0,0	76,4	76,4	Spur
„ „ „ , „ 1 Monat	68,5	68,5	0,0	—	—	—	76,4	76,1	1,0
Bei 100° , „ 10 Stunden . . . . (vorher 6 Stunden in der Kälte)	67,7	67,7	wenig	75,0	68,8	47,0	85,3	62,0	72,0
Bei 100°, nach 50 Stunden	67,4	66,2	60,0	75,1	66,4	67,0	88,7	56,2	84,5
Bei 200°, „ 12 „ [4])	65,3	63,7	89,0	58,3	47,0	87,0	59,5	42,0	95,0

[1]) Als Essigsäure berechnet und auf 100 Theile (1 Aeq.) anfänglicher Essigsäure bezogen.

[2]) Auf 100 Theile anfänglicher Essigsäure bezogen.

[3]) Auf 100 Theile anfänglicher Chlorwasserstoffsäure bezogen.

[4]) Es findet Bildung gewöhnlichen Aethers und in Folge dessen einer entsprechenden Wassermenge statt. Aufserdem wird das Glas merklich angegriffen.

Berthelot hat nun weiter die thermischen Erscheinungen bei der Einwirkung der sechs vorhandenen Körper: Alkohol, Wasser, Essigsäure, Salzsäure, Aethylchlorid und Essigsäureäther im Einzelnen näher untersucht und aus den Ergebnissen die Vorgänge bei der Aetherification der Essigsäure unter Mitwirkung von Salzsäure von thermischen Gesichtspunkten aus in folgender Weise dargelegt. Dabei wurde angenommen, daſs überschüssiger Alkohol auf eine Mischung äquivalenter Mengen beider Säuren einwirke. Es sind dann zwei Reactionen möglich:

1. Die Bildung des Essigäthers mit folgenden Wärmewirkungen:

C_2H_6O flüssig + $C_2H_4O_2$ flüssig = $C_2H_4(C_2H_4O_2)$ flüssig + H_2O flüss.	− 2000	15000;
Die Lösung des Essigäthers in überschüssigem Alkohol	− 100	
„ „ „ Wassers „ „ „	+ 300	
„ „ „ HCl „ „ „	+ 17400	

2. Die Bildung von 1 Aeq. Aethylchlorid:

C_2H_6O flüssig + HCl Gas = C_2H_5Cl flüssig + H_2O flüssig . . ungefähr	+ 3400	3300.
Die Lösung des Aethylchlorids in überschüssigem Alkohol „	− 300	
„ „ „ Wassers „ „ „ „	+ 300	
„ „ der flüssigen $C_2H_4O_2$ „ „ „ „	− 100	

Die erstere Reaction würde demnach 11700 cal mehr entwickeln als die zweite, welcher Ueberschuſs hauptsächlich der Bildung des Chlorhydrats des Alkohols zuzuschreiben ist. Daher vollzieht sich wirklich die erstere Reaction, d. h. die Bildung des Essigäthers, ohne daſs irgend welche Theilung eintritt. Ebenso bildet sich bei gänzlichem Ausschluſs von Wasser, wie bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf überschüssigen Alkohol, Essigäther und ein Alkoholat mit einer Entbindung von 19300 cal, während die Bildung des Chlorwasserstoffäthers 7100 cal entbinden würde. Die erstere Reaction entbindet demnach 12200 cal mehr und findet deshalb ausschlieſslich statt.

Statt des Alkohols sei Wasser im Ueberschuſs:

1.	Bildung von 1 Aeq. Essigäther	− 2000	18500;
	Lösung des Essigäthers in Wasser . .	+ 3100	
	„ von HCl „ „ . .	+ 17400	

2. Bildung von 1 Aeq. Aethylchlorid . .	+	3400	5800.
Die Lösung in Wasser schätzt sich zu .	+	2000	
„ „ der flüssigen Essigsäure in Wasser	+	400	

Die erstere Reaction entbindet 12700 cal mehr als die zweite, welcher Ueberschufs vornehmlich der Bildung des Chlorwasserstoffhydrats entspringt. Dieselbe müfste sich demnach vollziehen wenigstens bis zu einer Grenze, welche durch das Verhältnifs von Alkohol und Wasser in der Flüssigkeit festgesetzt wird. Aus diesem Grunde bildet sich auch bei Zusatz von Benzoylchlorid zu Wasser, welches $^1/_{1000}$ Alkohol enthält, Benzoëäther und nicht Chlorwasserstoffäther. Es sind diefs die äufsersten Fälle; für die mittleren finden entsprechende Ergebnisse statt. Diefs sind die Vorgänge in der Kälte. Aber bei 100° und vornehmlich bei 200° kommen die Chlorhydrate des Wassers und Alkohols nur schwach oder gar nicht mehr in's Spiel in Folge ihrer Dissociation. Daher erklärt es sich, dafs vorwiegend und umgekehrt Aethylchlorid entsteht. — Die Erklärung selbst der Beschleunigung der Reaction in der Kälte durch die Hülfssäure hält Berthelot für dunkler; indefs lasse sich dieselbe in eine Bemerkung fassen, welche auch auf viele andere Erscheinungen anwendbar sei : Wenn man eine an sich langsame Reaction veranlafst durch Mitwirkung eines Hülfsvorgangs, der für sich eine grofse Wärmemenge entbindet, so wird die Reaction beschleunigt. Es verhält sich so, wie wenn man die Temperatur des ganzen Systems erhöht hätte; vielleicht findet diese Temperaturerhöhung wirklich statt bei der Berührung der einwirkenden Moleküle, aber ohne merklich zu werden, weil sie sich sogleich durch Strahlung oder anderswie vertheilt. Es sei auf ein entsprechendes Beispiel aus der Geschichte der Aether hingewiesen : Die Bildung des Essigäthers durch unmittelbare Einwirkung seiner Componenten geht sehr langsam vor sich, während diejenige des Salpetersäureäthers sich fast augenblicklich in der Kälte vollzieht, wenn man secundäre Reactionen vorsichtig vermeidet. Aber mit Alkohol und Essigsäure allein entspricht die in's Spiel kommende Energie — 2000 cal, dagegen mit Salpetersäure und Alkohol allein + 6200. Die gegebene

Erklärung der Hülfsrolle der Chlorwasserstoffsäure bei der Aetherification findet in gleicher Weise Anwendung auf jede Säure, welche bei der Bildung von Hydraten oder Alkoholaten eine grofse Wärmemenge entbindet, wie die Schwefelsäure und ebenso die Salpetersäure, welche eine reichliche Bildung von Essigäther veranlafst ohne merkliche Oxydation. Eine gleiche Deutung zeigt, warum eine Mischung von Schwefelsäure und Salpetersäure Nitro- und nicht Sulfoderivate giebt. So z. B. hat man für die Bildung der Benzolsulfosäure:

$$C_6H_6 + SO_4H_2 = C_6H_6SO_3 + H_2O \ldots + 14400 + \alpha,$$

wobei α die Lösungswärme der Benzolsulfosäure in Wasser bedeutet, welche einige Wärmeeinheiten nicht übersteigen wird; und für die Bildung des Nitrobenzols:

$$C_6H_6 + NO_3H = C_6H_5NO_2 + H_2O \ldots + 36600.$$

Der Ueberschufs $22200 - \alpha$ ist sehr grofs und würde weder durch den Unterschied der Wärmeentwicklungen bei der Vereinigung von H_2O mit der überschüssigen Salpeterschwefelsäure, noch durch den Unterschied der Lösungswärmen des Nitrobenzols und der Benzolsulfosäure in der gleichen Flüssigkeit aufgehoben werden. Sonach ist die Nothwendigkeit der Bildung des Nitroderivats zu Ungunsten des Sulfoderivats eine Folge der allgemeinen Grundsätze der Thermochemie.

Berthelot (1) hat auch den *Einflufs der Metallchloride auf die Aetherification* untersucht. 100 Gew.-Thl. absoluter Alkohol des Handels und 62,5 Gew.-Thl. Essigsäure, also nahezu $C_2H_4O_2 + 2\,C_2H_6O$ wurden in Flaschen mit eingeriebenen Stöpseln mit je 5 g der Chloride von Natrium, Kalium, Baryum, Strontium, Calcium, Magnesium, Zink, Kupfer und Aluminium zusammengebracht, wenn letztere unlöslich waren häufig geschüttelt und von Zeit zu Zeit die freie Essigsäure bestimmt. Aus den gefundenen Zahlenwerthen für die Procente der ätherificirten Säure schliefst Berthelot, dafs die Gegenwart kleiner

(1) Ann. chim. phys. (5) **15**, 238 bis 240.

Mengen von Chloriden die Aetherbildung um so mehr beschleunigt, je leichter sich das Chlorid zersetzt, sei es durch das Wasser unter Bildung von Chlorwasserstoff und Oxychlorid, sei es durch die Essigsäure unter Bildung von Chlorwasserstoff und saurem Acetat. Demnach scheint die Beschleunigung abzuhängen von dem Betrag des in Freiheit gesetzten Chlorwasserstoffs. Die Grenze der Aetherbildung scheint nicht merklich abgeändert zu werden, jedenfalls nicht mehr als diefs durch die Gegenwart kleiner Mengen von Chlorwasserstoff geschieht.

W. Müller-Erzbach (1) hat nachgewiesen, dafs dem *Chlorcalcium* das von ihm *gebundene Wasser* durch *Aetznatron* vermöge ungleicher Spannkraft entzogen werden kann. Zwei Glasröhren mit starrem wasserhaltigem Aetznatron und starrem wasserhaltigem Chlorcalcium waren unter sich in Communication, aber gegen die Luft durch eine Quecksilbersäule abgesperrt bei einer zwischen 13° und 20° schwankenden Temperatur. Dabei verlor die Chlorcalciumröhre in 2 Monaten 15 mg, während die Aetznatronröhre eine Zunahme von 16 mg zeigte. Hiernach würde ein vollständiges *Trocknen der Gase* durch Chlorcalcium nicht zu erreichen sein.

Berthelot (2) macht darauf aufmerksam, dafs bei den Versuchen von Pictet (3) über die Verflüssigung von Sauerstoff und von Wasserstoff die Zersetzung des Kaliumchlorats in Chlorkalium und Sauerstoff

$ClO_3K = KCl + 3\,O \ldots + 11000$ cal (bei gewöhnlicher Temperatur)

durch einen Druck von 320 atm nicht aufhört, und ebensowenig die Umsetzung des Kaliumformiats durch Kali in Kaliumcarbonat und Wasserstoff

$CHKO_2 + KHO = CO_3K_2 + H_2 \ldots + 18400$ cal (bei gewöhnlicher Temperatur)

durch den Druck von über 600 atm. Mit *Wärmeentbindung* verknüpfte *Vorgänge* beharren also *bei jedem Druck*. Jedoch ist

(1) Ber. 1878, 409. — (2) Ann. chim. phys. [5] **15**, 149 bis 150; Phil. Mag. [5] **7**, 70. — (3) JB. f. 1877, 69, 70 und dieser Ber. bei Gasen.

eine Aenderung der Geschwindigkeit wahrscheinlich und vielleicht auch der Umsetzungstemperatur.

J. J. Hood (1) hat Untersuchungen über die *Gesetze der chemischen Vorgänge* begonnen. Derselbe setzt zwei Körper in Lösung voraus, welche fähig sind unter Bildung inactiver Verbindungen auf einander einzuwirken, so dafs die stattfindende Einwirkung abhängt von der Zeit und der zu jederzeit rückständigen Menge der activen Körper, und nimmt ferner an, dafs der Betrag der Umsetzung in einem unendlich kleinen Zeitraum proportional ist mit dem Product der zu dieser Zeit verbleibenden activen Körper. Sind weiter die vorhandenen Mengen A und B der einwirkenden Körper *äquivalent,* d. h. sind dieselben gerade ausreichend, um sich gegenseitig inactiv zu machen, haben in der Zeit t die Mengen α und β sich bereits umgesetzt und setzt man die rückständige Menge $A - \alpha = y$, so gelangt Hood zu der Gleichung $y (a + t) = b$, welche eine gleichseitige Hyperbel mit der t-Axe als Asymptote darstellt. Die für die Versuche angewandten activen Körper waren eine Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul mit einer unbestimmten Menge Schwefelsäure und eine Lösung von chlorsaurem Kali von bekanntem Gehalt. Das Mengenverhältnifs von Eisen in der Oxydulform und von chlorsaurem Kali entsprach der Gleichung $KClO_3 + 6 FeO = KCl + 3 Fe_2O_3$. Für den Versuch 1, dessen Einzelergebnisse nachstehend mitgetheilt sind, wurden genommen: 100 ccm Eisenoxydulsulfatlösung, enthaltend 0,5772 g Eisen in der Oxydulform mit einer unbestimmten Menge Schwefelsäure; 10 ccm Kaliumchlorat, enthaltend 0,2104 g; 200 ccm Wasser: Gesammtvolum 210 ccm. Die einzelnen Lösungen wurden in ein Wasserbad gesenkt bis zur Annahme der gewünschten Temperatur, die Eisenlösung in das Wasser und dann hierzu die Kaliumchloratlösung gegossen unter gutem Umschütteln. Nach gewissen Zeiten wurden je 10 ccm rasch herausgenommen, in etwa 20 ccm Wasser gegossen und das verbliebene Eisenoxydul

(1) Phil. Mag. [5] 6, 371 bis 383.

bestimmt durch eine verdünnte Lösung von Kaliumpermanganat, deren Gehalt nicht festgestellt zu werden brauchte, weil die Versuche nur relative sind. In der nachfolgenden Zusammenstellung sind die Zahlen unter „berechnetes Permanganat" nach der Theorie berechnet aus den beobachteten Zeiten und diejenigen unter „berechnete Zeit" aus dem gefundenen Permanganat; das „gefundene Permanganat", oder y, bezeichnet die Anzahl der Cubikcentimeter, welche für 10 ccm der der Untersuchung unterworfenen Lösung erfordert werden. Aus den beiden ersten Beobachtungen berechnen sich für die Gleichung $y (a + t) = b$ die Constanten $a = 133,84$ und $b = 1338,4$.

Temperatur 16°:

Permanganat, ccm		Zeit, Minuten	
gefunden	berechnet	gefunden	berechnet
10		0	
8,70		20	
7,67	7,69	40	40,7
6,80	6,79	63	63
5,57	5,58	106	106,4
4,87	4,84	142,4	141
4,43	4,40	170	168,3
3,82	3,81	217	216,5
3,50	3,50	248,5	248,6
3,26	3,24	279	276,7
3,01	3,02	309,5	310,8
2,84	2,81	342	337,4
2,49	2,47	406	403,7
2,06	2,04	520,5	515,9
1,80	1,75	628	609,7
1,77	1,73	639	622,3.

Hood giebt noch weitere Versuchsreihen mit Lösungen von verschiedener Concentration und entwickelt dann die Form der Gleichung für den chemischen Vorgang bei einem *Ueberschufs* eines der activen Körper, wenn das überschüssige B ausreicht, um auf den n-fachen Betrag des vorhandenen A einzuwirken. Er findet die theoretischen Resultate durch den obigen entsprechende Versuche mit Eisenoxydulsulfat und Kaliumchlorat

bestätigt. Bezüglich des *Einflusses der Temperatur,* welche aber nur von 18° bis 22° sich änderte, scheinen nach Hood die Beobachtungen darauf hinzuweisen, dafs das Verhältnifs der Umsetzung sich ändert wie das Quadrat der Temperatur vom Nullpunkt.

A. Ditte (1) theilt Versuche mit bezüglich der *Zersetzung der Metallsalze* und der *Umkehrung von Reactionen* bei Gegenwart von Wasser. Für verschiedene Temperaturen und Mengenverhältnisse wurde der nach einiger Zeit eingetretene Gleichgewichtszustand erforscht zwischen den reagirenden Körpern: Bleisulfat und Salzsäure, Schwefelsäure und Bleichlorid; Bleisulfat und Bromwasserstoff, Schwefelsäure und Bleibromid; Bleisulfat und Jodwasserstoff, Schwefelsäure und Bleijodid; Bleisulfat und Fluorwasserstoff; Bleisulfat und Chlornatrium, Natriumsulfat und Bleichlorid; Bleisulfat und Chlorkalium, Kaliumsulfat und Bleichlorid; Bleisulfat und Chlorammonium, Ammoniumsulfat und Bleichlorid; Bleisulfat und Bromkalium, Kaliumsulfat und Bromblei; Zinksulfat und Bleibromid, Zinkbromid und Bleisulfat; Bleisulfat und Kaliumjodid, Kaliumsulfat und Bleijodid; Magnesiumsulfat und Bleijodid, Magnesiumjodid und Bleisulfat; Fluorkalium und Bleisulfat, Kaliumsulfat und Fluorblei; Bleisulfat und Cyankalium, Kaliumsulfat und Cyanblei; Bleisulfat und Alkalicarbonate; Bleisulfat und Kaliumchlorat, Kaliumsulfat und Bleichlorat; Bleisulfat und Ammoniak; Bleisulfat und Salpetersäure; Bleisulfat und Borsäure. Aus den von den Mengenverhältnissen und der Temperatur abhängigen Einzelresultaten sind für jede Umsetzung und ihre Umkehrung die Curven construirt worden. Der ersterwähnte Vorgang zwischen Bleisulfat und Chlorwasserstoff und zwischen Schwefelsäure und Bleichlorid wurde gemäfs den einzelnen Beobachtungen durch nachstehende Gleichungen dargestellt. Eine Flüssigkeit enthalte A Proc. Chlorwasserstoff, t sei die Temperatur, y die Schwefelsäuremenge nach hergestelltem Gleichgewicht, x die Menge des frei gebliebenen

(1) Ann. chim. phys. [5] **14**, 190 bis 238.

Chlorwasserstoffs; so hat man $x = A - y \frac{36,5}{40} = A - 0,912\,y$. Enthält dagegen die anfängliche Flüssigkeit B Proc. Schwefelsäure bei t^0 und ist x das Gewicht des nachher gefundenen freien Chlorwasserstoffs und y der frei gebliebenen Schwefelsäure; so hat man $y = B - x \frac{40}{36,5} = B - 1,096\,x$. Enthalten die beiden Flüssigkeiten äquivalente Mengen der beiden Säuren, so ist $B = 1,096\,A$, wonach $y = 1,096\,(A - x)$; ferner ist $\frac{y}{1,096} = 0,912\,y = A - x$, wonach $x = A - 0,912\,y$. — Der Umstand, daſs das Bleisulfat durch die untersuchten Verbindungen und vermuthlich durch viele andere, angegriffen wird, läſst die *Bestimmung des Blei's als Sulfat* nur unter ganz ausnahmsweisen Umständen genau erscheinen.

Wocikoff und Potilitzin (1) besprachen die *Reactionen*, welche unter dem Einfluſs der *dunklen Entladung* vor sich gehen. Dieselben heben die günstigen Bedingungen für die Bildung von unter Wärmeabsorption entstehenden Verbindungen hervor, welche die Einwirkung des elektrischen Funkens und insbesondere der dunklen Entladung bietet, bei der noch eine geringere Anzahl von Molekülen auf einmal und auſserdem in kaltem Medium erhitzt wird. Der Funken wird die Bildung derjenigen Verbindungen hervorrufen, deren Dissociationsperiode innerhalb hoher Temperaturen liegt, wie z. B. C_2H_2 und dessen noch weniger gesättigten Condensationsproducte. Unter dem Einfluſs der dunklen Entladung werden hingegen Verbindungen erzeugt, deren Dissociationsperiode bei niedrigeren Temperaturen beginnt, z. B. complicirte Condensationsproducte und complicirte Stickstoffverbindungen. Und in der That werden diese Schluſsfolgerungen wie auch die Ansicht, daſs Elektricität wie Wärme wirkt, durch einen Vergleich der Reactionsproducte, welche unter dem Einflusse der Entladung entstehen, mit denen, welche auf pyroge-

(1) Ber. 1878, 1261 (Corresp.).

netischem Wege gebildet werden, bestätigt. So liefert C_2H_2 in Weifsgluth weniger gesättigte Verbindungen und zersetzt sich zum Theil in C und H. Dasselbe findet unter dem Einflusse des Funkens statt. Rothgluth und dunkle Rothgluth verwandeln C_2H_2 nur in verschieden gesättigte Condensationsproducte und H, wobei mit zunehmender Temperatur der Sättigungsgrad dieser Derivate abnimmt. Eine ähnliche stufenartige Zersetzung und Condensation im Moment der Ausscheidung findet auch nach Versuchen von Berthelot (1) bei der dunklen Entladung statt. Die Analogie zwischen der Wirkung der Wärme und der Elektricität tritt noch deutlicher hervor, wenn man die Reaction beim Erwärmen und gleichzeitigen Abkühlen, d. h. unter Bedingungen leitet, unter welchen die Entladung vor sich geht. So hat Hautefeuille beim Durchleiten des Sauerstoffs durch Deville's Röhre (chaude et froide) Ozon und der Autor (der Vortragende Mendelejeff oder die Obigen?) beim Durchleiten der von Stickstoffverbindungen gereinigten Luft durch dieselbe, Verbindungen des Sauerstoffs mit Stickstoff erhalten.

P. Perotti (2) beschreibt Vorrichtungen, um die Bestandtheile von *explosiven Gasgemischen ohne Explosion* in beliebiger Zeitdauer zur *Verbindung* gelangen zu lassen. Das eine dieser Mittel besteht in dunklen Entladungen bei allmählich wechselnder Stromintensität. Ein zweites besteht in der Einlöthung eines kleinen dünnen Platinblechs in die Wölbung der Glasröhre, welches erwärmt wird in der Nähe des Focus eines durch einen Hohlspiegel oder durch eine Linse gesammelten Strahlenkegels. Chlorwasserstoffknallgas verbindet sich ohne Explosion zu Salzsäure, wenn es unter einer mindestens 10 cm dicken Schicht von concentrirter Alaunlösung dem directen Sonnenlicht ausgesetzt wird.

E. v. Meyer (3) hat weitere (4) Versuche über die *un-*

(1) JB. f. 1876, 132. Bezüglich chemischer Wirkungen der elektrischen Ausströmung oder dunklen Elektrisation siehe auch JB. f. 1873, 118; f. 1872, 126. — (2) Ber. 1878, 1691 (Corresp.) aus Lycealprogramm von Cagliari. — (3) J. pr. Chem. [2] **18**, 290. — (4) JB. f. 1874, 49.

vollkommene Verbrennung von Wasserstoff-Kohlenoxydgemischen angestellt. Dieselben wurden mit feuchten Gasen ausgeführt und zeigen, daſs sich wohl die Verhältnisse von Wasserdampf zu Kohlensäure ganzen Zahlen nähern; aber es geht aus ihnen auch mit ziemlicher Sicherheit hervor, daſs von einer sprungweisen Aenderung oder einer längeren Constanz jener Verhältnisse nichts zu merken ist, wie auch Horstmann (1) durch eine ausführliche Untersuchung nachgewiesen hat. Weil Meyer's (2) Versuche, sowie die Bunsen's (3) fragmentarisch geblieben seien, so seien die aus denselben gezogenen Schlüsse nicht zutreffend gewesen. Bunsen (4) hat Seine Versuche unter wenig geänderten Bedingungen wiederholt und ist zu dem Ergebniſs gelangt, daſs bei stetig abnehmendem Kohlenoxydgehalt des Gasgemisches das Verhältniſs zwischen Wasserdampf und Kohlensäure nicht sprungweise, sondern stetig wächst. Bunsen nimmt an, daſs das Statthaben der von Ihm (5) beobachteten einfachen Verhältnisse in einem Zusammentreffen zufälliger Umstände zu suchen ist. Meyer fand ferner, daſs das in flüssiger Form vorhandene Wasser keinen merklichen Einfluſs auf den Verbrennungsproceſs ausübt, während nach Horstmann (6) das Verhältniſs der zur Verbrennung gelangten Gase sich erheblich ändert, je nachdem dieselben feucht oder trocken verpufft werden. Auch fand Meyer durch einige Versuchsreihen über den Einfluſs des Stickstoffs auf das Verhältniſs des verbrennenden Wasserstoffs und Kohlenoxyds Seine (7) frühere Beobachtung, daſs durch Zusatz von Stickstoff mehr Kohlenoxyd und weniger Wasserstoff verbrenne, in vollstem Umfange bestätigt.

D. Gernez (8) kommt auf die Analogien zurück (9) zwischen der *Gasentwicklung aus übersättigten Lösungen*, der *Zersetzung explosiver Körper* und dem *Sieden überhitzter Flüssig-*

(1) JB. f. 1877, 22. — (2) JB. f. 1874, 49. — (3) JB. f. 1867, 39. — (4) Gasometrische Methoden, 2. Auflage, S. 353. — (5) JB. f. 1867, 39. — (6) JB. f. 1877, 23. — (7) JB. f. 1874, 51, 53. — (8) Compt. re[illegible] 49; Chem. Centr. 1878, 713. — (9) JB. f. 1875, 45; f. 1866, 55 [illegible] f. 1876, 35).

keiten. Die genannten Erscheinungen können auch *durch eine schwingende Bewegung* bewirkt werden. Bringt man das nach JB. f. 1875, 45 hergerichtete Glasrohr mit salpetriger Säure und überlagernder Flüssigkeit in Längsschwingungen durch heftiges Reiben der unteren Mitte bis zur Mittheilung eines intensiven Klangs, so wird die Flüssigkeit plötzlich auf mehrere Meter emporgeschleudert unter allen Anzeichen einer wahren Explosion. Die salpetrige Säure zersetzt sich dabei in Stickstoffdioxyd und Salpetersäure und zwar besonders heftig, wenn die mitgetheiltem schwingende Bewegung so stark ist, dafs die Flüssigkeitssäule an vielen Punkten zerrissen wird, wodurch zahlreiche freie Oberflächen entstehen, von denen aus die Zersetzung sich vollzieht. Dazu kommt noch, dafs die salpetrige Säure nach Untersuchungen von Berthelot sich unter Wärmeentbindung zersetzt. — Die überhitzten Flüssigkeiten kommen ebenfalls in's Sieden unter dem Einflufs einer schwingenden Bewegung. Am besten eignet sich zu dem Versuch das bei — 23° siedende Methylchlorid, welches man nach C. Vincent (1) leicht herstellen und handhaben kann. Füllt man dasselbe in eine sorgfältig gereinigte Röhre, so verdichtet sich die atmosphärische Feuchtigkeit auf der Oberfläche und bildet eine Schicht von Reif, welcher nach und nach schmilzt. Läfst man dann die Röhre schwingen, so entsteht ein äufserst lebhaftes Sieden. Dasselbe hört aber bald auf, weil die plötzliche Umwandlung in Dampf viel Wärme verbraucht und dadurch den nicht verdampften Theil der Flüssigkeit bis in die Nähe des normalen Siedepunkts abkühlt.

Nach W. Durham (2) sind chemische Verbindungen, Lösungen und Suspension Aeufserungen der nämlichen Kraft und nur dem Grade nach verschieden.

B. C. Brodie (3) betrachtet die Leichtigkeit der Erzeugung

(1) JB. f. 1877, 398. — (2) Chem. News **37**, 47. — (3) Lond. R. Soc. Proc. **27**, 51.

chemischer Verbindungen auf Grundlage Seiner (1) eigenthümlichen chemischen Theorie.

Fr. Mohr (2) weist in einer Notiz über die Natur der *Anziehungskraft* oder Gravitation darauf hin, daſs Er (3) die lockere Erfüllung des Weltraums mit Materie für die Bedingung der Anziehung erklärt habe. Selbst der Geruch mancher nicht flüchtiger Stoffe, wie Zinn, Aetzkali u. a. lasse vermuthen, daſs nicht stoffliche Ausflüsse, sondern nur Bewegungen die Geruchsnerven afficiren.

J. W. Gibbs (4) giebt theoretische Entwicklungen in mathematischer Form über das *Gleichgewicht ungleichartiger Substanzen.* Dieselben beruhen auf dem Grundsatz, daſs ein isolirtes materielles System sich im Zustande des Gleichgewichts befindet, wenn die Entropie (5) des Systems ein Maximum erreicht hat (6).

W. C. Wittwer (7) erörtert die Bedingungen der *Aggregatzustandsveränderung* im Anschluſs an Seine (8) früher gegebenen Anschauungen über das Wesen der Wärme.

Fr. Kick (9) beobachtete *Constanz der Dichte* bei allmählicher Formänderung fester Körper durch Druck. Die an einem Bleicylinder angestellten Versuche gestatten immerhin den Schluſs, daſs man Schläge anwenden muſs, wenn man Metalle verdichten will, daſs dieſs aber durch ruhigen Druck nicht zu erreichen ist oder erst bei ganz riesigen Pressungen, verbunden mit Vorrichtungen, welche den freien Fluſs verhindern. Wenn man bei verhältniſsmäſsig geringen Pressungen zuweilen Verdichtungen nachweisen kann, so rührt dieſs daher, daſs man in den Metallen vorhandene Hohlräume durch den Fluſs des Materials ausfüllt.

W. A. Tilden (10) rügt den Mangel an Uebereinstimmung

(1) JB. f. 1867, 29; f. 1868, 6; [illegible] 1876, 9. — (2) Gaea, **14**, 497. — (3) Geschichte der Erde 1866, S. [illegible] Am. J. [3] **16**, 441 bis 458. (5) Vgl. JB. f. 1873, 115. — (6) [illegible] Anwendung des Grundsatzes der gröſsten Arb[illegible] 1875, 93; f. 1877, 88. — (7) Zeitschr. f. [illegible] (8) JB. f. 1872, 61. — (9) Dingl. pol. [illegible] 1878, 88. — (10) Chem. News **38**, 300.

und Vollständigkeit bei den Angaben über *specifisches Gewicht.* Zur Abhülfe schlägt Er folgendes Verfahren vor : Man füllt das Fläschchen oder die Röhre (1) zur Bestimmung des spec. Gewichts mit Wasser bei 4° und verzeichnet das Resultat ein für alle Mal. Man hat dann nicht nur das Gewicht des Wassers von 4°, sondern auch den Inhalt des Gefäfses in ccm. Hiernach berechnet sich der Inhalt bei irgend einer anderen Temperatur nach der wohlbekannten Formel $V = v(1 + kt)$, worin der Ausdehnungscoëfficient des Glases $k = 0{,}000026$ und t der Unterschied der Temperatur von 4°. Hiernach kann eine Tabelle der Werthe entworfen und mit dem Gefäfs aufbewahrt werden.

W. Wedding (2) empfiehlt zur *Ermittelung des spec. Gewichts fester Körper* ein stählernes cylindrisches Gefäfs mit Deckel, der mit seinem übergreifenden Rande mittels des daran befindlichen feinen Gewindes auf und nieder geschraubt werden kann. Der Deckel trägt an seiner Unterfläche einen genau in den Cylinder passenden Kolben aus Hartgummi, der unten konisch ausgedreht ist und nach oben durch den Deckel in ein sehr enges Glasrohr ausläuft, in welchem die in dem Cylinder befindliche Flüssigkeit bis zu einer daran befindlichen Marke aufsteigt durch eine gewisse Zahl von Umdrehungen des Deckels. Der Unterschied der Umdrehungszahlen vor und nach Einführung des festen Körpers giebt durch Multiplication mit der constanten Anzahl von cmm Inhalt, welche einer Umdrehung entspricht, das Volum des zu untersuchenden Körpers.

F. Pisani (3) beschreibt eine auch bei Reisen bequeme Vorrichtung zur annähernden *Bestimmung der Dichte* von Mineralien.

P. Casamajor (4) spricht über *Aräometer* und über die Richtigstellung der Angaben graduirter Glasgefäfse und Aräometer von 4° bis 45°.

(1) H. Sprengel, JB. f. 1873, 27. — (2) Dingl. pol. J. **229**, 50 aus Verh. des Vereins zur Beförderung des Gewerbfleifses 1878, 104. — (3) Compt. rend. **86**, 350; im Ausz. Chem. Centr. 1878, 225; Zeitschr. Kryst. **3**, 105. — (4) Chem. News **37**, 241, 267; **38**, 2, 157, 171.

F. W. Clarke (1) hat die Bestimmungen von *spec. Gewichten* fortgesetzt (2). Für *Quecksilbercyanid* und einige seiner Doppelverbindungen: $HgCy_2$ 4,0262 bei 12°, W. H. Creighton; 4,0026 bei 22,2°, E. F. Wittmann; 4,0036 bei 14,2°, Clarke; $HgCy_2$, HgO 4,437 bei 19,2°, Creighton; 4,428 und 4,419 bei 23,2°, Clarke; $HgCy_2$, $HgCl_2$ 4,531 bei 21,7° und 4,514 bei 26°, Wittmann; 2 KCy, $HgCy_2$ 2,4470 bei 21,29. 2,4620 bei 21,5; 2,4551 bei 24°, Creighton; *Quecksilberbromid* = $HgBr_2$ 5,7461 bei 18° und 5,7298 bei 16°, M. Beamer; $HgBr_2$, KBr 4,412 bei 17,2°; 4,419 bei 24,5°; 4,3996 bei 20,5°; $HgBr_2$, KBr, H_2O 3,865 zwischen 20 und 24°, Beamer; das merkwürdige Doppelsalz $(NH_4)_2Cr_2O_7$, $HgCl_2$, H_2O 3,329 bei 21°, Beamer. Frl. B. E. Owens untersuchte *Quecksilberjodid* und einige Doppelsalze : HgJ_2 6,231 zwischen 10 und 19°; 2 (KJ, HgJ_2), 3 H_2O 4,289 bei 23,5° und 4,254 bei 22°; $N(CH_3)_4J$, HgJ_2 3,968 bis 4,003 zwischen 23,2 und 24°; *Tetramethylammoniumjodid* selbst, gut krystallisirt, 1,827 bei 17° und 1,831 bei 19,5°. W. Knight untersuchte *Cadmiumchlorid* und einige seiner *Doppelsalze*; Er fand für $CdCl_2$ 3,938 bei 23°; für $CdCl_2$, 2 H_2O 3,339 bei 18,2°; 3,320 bei 23,2°; 3,314 bei 23,6°; für 2 $ClCl_2$, S_2Cl_2, 7 H_2O in schönen Krystallen 2,718 bei 24°; für $CdCl_2$, $BaCl_2$, 4 H_2O 2,952 bei 24,5° und 2,966 bei 25,2°. E. P. Bishop fand für *Kaliummethyldisulfocarbonat* KCH_3COS_2 1,7002 und 1,6754 bei 15,2°. Für *Kaliumäthyldisulfocarbonat* fand Frl. H. Stallo 1,5564 bei 18,2° und 1,5576 bei 21,5° und J. P. Geppert 1,558 bei 21°; Frl. Stallo für *Kaliumisobutyldisulfocarbonat* 1,3713 bei 15° und 1,3832 bei 14,5°. Frl. Stallo fand für folgende ameisens. Verbindungen, welche mit 2 H_2O, und essigs. Verbindungen, welche mit 4 H_2O krystallisiren : ameisens. Kobalt 2,1286 bei 22° und 2,1080 bei 20,2°; ameisens. Nickel 2,1547 bei 20,2°; essigs. Kobalt 1,7031 bei 15,7° und 1,7043 bei 18,7; essigs. Nickel 1,7443 bei 15,7° und 1,7346 bei 17,2°. Geppert fand

(1) Sill. Am. J. [3] **16**, 401; Ber. 1878, 1504; Chem. News **38**, 214. — (2) JB. f. 1877, 43.

für *äthylschwefels. Baryum* 2,080 bei 21,7; 2,0714 bei 22,6°; für *propylschwefels. Baryum* 1,839 und 1,844 bei 20,5°; W. H. Schuermann für *isobutylschwefels. Baryum* 1,778 bei 21,2° und 1,743 bei 24,2°; J. Whetstone für *amylschwefels. Baryum* 1,623 bei 21,2° und 1,632 bei 22°. Die Molekularvolume dieser Salze der Xanthonsäurereihe zeigen annähernd gleiche Unterschiede, im Mittel von 16,5 für jede CH_2-Gruppe. Clarke selbst fand für *Kaliumchloroplatinit* $PtCl_2$, 2KCl 3,2909 bei 21° und 3,3056 bei 20,3°; für *Tellursäure* krystallisirt H_2TeO_4, $2H_2O$ 2,9999 bei 25,5° und 2,9649 bei 26,5°; für Tellursäure H_2TeO_4 3,425 bei 18,8°; 3,458 bei 19,1°; 3,440 bei 19,2°; für *tellurs. Ammoniak* $(NH_4)_2TeO_4$ 3,024 bei 24,5° und 3,012 bei 25°; für *tellurs. Thallium*, Niederschlag durch Vermischen der Lösungen von tellurs. Ammoniak und salpeters. Thallium: bei 100° getrocknet 5,687 bei 22° und 5,712 bei 20°; mit Verlust von 1,46 Proc. Wasser auf ungefähr 180° erhitzt 6,742 bei 16° und 6,760 bei 17,5°.

R. Hermann (1) betrachtet in fortgesetzten (2) Untersuchungen über die *Atomvolume und spec. Gewichte organischer Verbindungen* einige Ketone, die Aldehyde, die Atomvolume der in den organischen Verbindungen enthaltenen Elemente, sowie die verschiedene Werthigkeit des Kohlenstoffs, die Kohlenwasserstoffe der Aethylenreihe und einige ihrer Drivate, die Acetylenkohlenwasserstoffe und ihre Derivate (aromatische Verbindungen), die isomeren Alkohole und einige Derivate und stellt in nachträglichen Bemerkungen einige allgemeinere Ergebnisse und Folgerungen zusammen.

H. Schröder (3) setzt Seine (4) Beiträge zum *Sterengesetz* fort. Er betrachtet die Quecksilberverbindungen, die Manganoxyde und Silicate, die Sulfurete und Arsenide, die Bleistere

(1) J. pr. Chem. [2] **17**, 49 bis 68, 289 bis 306. — (2) JB. f. 1876, 17. — (3) Ber. 1878, 1109, 1111, 1142, 2017, 2128. Andere einschlägige Mittheilungen finden sich in Ann. Phys. [2] **4**, 435 bis 460 und Ann. Chem. **192**, 295 bis 304. — (4) JB. f. 1876, 19, wo das Citat: Ber. 1878, 1888 fehlt; f. 1877, 40.

und Kaliumstere, die Baryum- und Strontiumstere, die Ammonium- und Thalliumstere.

G. Nares (1) theilt Beobachtungen von E. L. Moss über arctisches Seewasser und Eis mit, welche besonders in einer Zusammenstellung des Chlorgehalts und des spec. Gewichts des Seewassers verschiedener Breiten sowie des von verschiedenen Eissorten gelieferten Wassers niedergelegt sind.

J. Meyer (2) stellt die Dichtigkeiten der Gemische von *Wasser mit Schwefelsäure, Alkohol und Essigsäure* zusammen und schliefst daraus, dafs, wenn man künftig die Eigenschaften zweier in allen Verhältnissen mischbarer Körper studirt und die Verhältnisse bestimmen will, unter welchen Verbindungen stattfinden, man nur eine gewisse Anzahl genau gemessener Mischungen herzustellen und deren Volumverhältnisse als Abscissen und deren Dichtigkeiten als Ordinaten aufzutragen braucht. Schon aus einer Zeichnung, die sich nur auf eine beschränkte Anzahl von Versuchen stützt, kann man ersehen, zwischen welchen Grenzen man die Versuche zu vervielfältigen hat, um die Berührungspunkte der verschiedenen zuerst vermutheten geraden Linien festzustellen. Sobald man die Verbindungen einmal bestimmt hat, braucht man die Versuche nicht weiter auszudehnen, um eine grofse Genauigkeit zu erlangen, da man für die dazwischen liegenden Punkte entweder Berechnungen anstellen, oder die gesuchte Dichtigkeit von der Zeichnung ablesen kann.

W. Ostwald (3) veröffentlicht weitere (4) *volumchemische* und *optisch-chemische* Studien. Er theilt zahlreiche Bestimmungen der *Volumänderungen bei der Neutralisation* der drei Basen *Kali*, *Natron* und *Ammoniak* durch eine gröfsere Anzahl von *Säuren* mit und beobachtete zugleich die Aenderungen der Brechungscoëfficienten der wässerigen Lösungen. Die Volumänderungen und die Aenderungen des Brechungscoëfficienten verlaufen vollständig analog (mit umgekehrtem Vor-

(1) Lond. R. Soc. Proc. **27**, 544 bis 559. — (2) Dingl. pol. J. **228**, 555 aus Zeitschr. des Vereins deutscher Ingenieure 1878, [illegible] — (3) J. pr. Chem. [2] **18**, 328 bis 371. — (4) Vgl. JB. f. 1877, 2[illegible]

zeichen). Eine vollständige Proportionalität der entsprechenden Werthe findet indessen nicht statt. Es weist dieses darauf hin, dafs die Constanz des specifischen Brechungsvermögens keine vollkommene ist, insbesondere wo es sich um chemische Aenderungen handelt; eine Thatsache, die sich auch aus Landolt's Arbeiten ergiebt. Vergleicht man die Werthe, welche dieselbe Säure mit verschiedenen Basen giebt, so findet man sie (auf die optischen Versuche Bezügliches ist in eckige Klammern geschlossen) für Kali und Natron stets positiv [negativ], für Ammoniak stets negativ [positiv]; die erteren sind nahezu gleich, nur zeigt das Natron durchgängig kleinere Zahlen. Die Brechungscoëfficienten äquivalenter Kali-, Natron- und Ammoniaksalzlösungen sind fast gleich. Die Differenzen der zu derselben Säure und verschiedenen Basen gehörigen Zahlen sind von Säure zu Säure nahezu constant. Ebenso ergeben sich solche auch bei Betrachtung derselben Basis und verschiedener Säuren. Solche Regelmäfsigkeiten, die sich auch in dem von Valson (1) aufgestellten Gesetz der Moduln ausdrücken, erhält man als unmittelbare Folge der Annahme, dafs die durch den Verbindungsvorgang veranlafste Aenderung der physikalischen Eigenschaften einen constanten Werth hat für jeden Bestandtheil, der in die Verbindung tritt, und also unabhängig ist von den anderen Bestandtheilen, mit denen der erste sich verbindet. Die nachfolgende Tabelle enthält die bei Berechnung (2) der Theilungsversuche erhaltenen Resultate. Es wirkte immer ein Aequivalent der zweitgenannten freien Säure auf ein Aequivalent neutralen Salzes der erstgenannten Säure. Die drei Columnen enthalten die Procente der von der zweitgenannten Säure der ersten entzogenen Basis.

(1) JB. f. 1871, 58; auch f. 1870, 42. — (2) Siehe JB. f. 1877, 28.

			Kali	Natron	Ammoniak	Mittel
1.	Dichloressigsäure	: Salpetersäure	77	77	75	76
2.	Dichloressigsäure	: Salzsäure	74	75	73	74
3.	Dichloressigsäure	: Trichloressigsäure	72	71	71	71
4.	Dichloressigsäure	: Milchsäure	8	9	11	9
5.	Monochloressigsäure	: Trichloressigsäure	92	92	92	92
6.	Ameisensäure	: Trichloressigsäure	97	96	97	97
7.	Ameisensäure	: Milchsäure	43	46	48	46
8.	Ameisensäure	: Essigsäure	25	23	23	24
9.	Ameisensäure	: Buttersäure	21	21	19	20
10.	Ameisensäure	: Isobuttersäure	19	19	18	19
11.	Buttersäure	: Essigsäure	54	52	53	53
12.	Isobuttersäure	: Essigsäure	56	51	53	53
13.	Propionsäure	: Ameisensäure	78	80	79	79
14.	Glycolsäure	: Ameisensäure	43	44	45	44.

Aus den vorstehenden Mittelwerthen berechnen sich folgende Werthe für die relative Affinität der Säuren gegenüber einer Base :

Affinitätstabelle:

Salpetersäure	100
Salzsäure	98
Trichloressigsäure	80
Dichloressigsäure	33
Monochloressigsäure	7,0
Glycolsäure	5,0
Ameisensäure	3,9
Milchsäure	3,3
Essigsäure	1,23
Propionsäure	1,04
Buttersäure	0,98
Isobuttersäure	0,92.

Tj. Moddermann (1) hebt in einer theoretischen Betrachtung über den Zusammenhang von *specifischem Volum* und *chemischer Structur* (Atomverkettung) hervor, daſs eine vermeintliche Abhängigkeit des specifischen Volums der Elemente in chemischen Verbindungen von der Art ihrer Verkettung nicht

(1) Maandblad voor naturwetenschappen, 1877, Nr. 1.

besteht, dafs man, obschon dem Schwefel, Sauerstoff und Phosphor (1) diefsbezüglich mit Glück verschiedene Werthe gegeben wurden, doch für den Kohlenstoff solche nicht zutreffend hat annehmen können und auch für den Stickstoff ähnliche Unzulänglichkeiten gelten, namentlich in Bezug auf die Salpetersäure-Aether und die isomeren Nitroverbindungen der Fettreihe.

Plettner (2) beschreibt eine einfache Vorrichtung zur *Bestimmung des spec. Gewichts der Gase* durch die Ausströmungsgeschwindigkeit, die für praktische Zwecke immerhin genüge.

W. A. Tilden (3) beschreibt den Apparat und das Verfahren für die von Ihm benutzte Hofmann'sche Methode der *Dampfdichtebestimmung.*

A. W. Hofmann (4) giebt eine Notiz über *Dampfdichtebestimmung.* Er beschreibt kurz eine modificirte Verdrängungsmethode und ein Verfahren zur Bestimmung von Dampfdichten bei hoher Temperatur. Bei letzterem befindet sich der Dampf einer gewogenen Substanzprobe in einem mit Luft erfüllten Rohr und wird sein Volum durch Bestimmung der durch ihn verdrängten Luft ermittelt.

V. Meyer (5) hat zur *Dampfdichtebestimmung* ein dem letzterwähnten ähnliches Princip angewandt für Körper, welche Quecksilber oder Wood'sches Metall angreifen (6). Ein cylindrisches Gefäfs von etwa 100 ccm Inhalt verengt sich zu einer dünnen Glasröhre, die in eine kleine Erweiterung endet, in welche bis zu einer Marke ein Kautschukpfropfen eingetrieben ist. Am oberen Theile der Glasröhre ist ein knieförmig nach unten gebogenes Glasrohr angeschmolzen, welches in eine mit Wasser gefüllte Wanne mündet. Wird das Gefäfs in den Dampf einer siedenden Flüssigkeit, oder, wenn es sich um sehr hohe Temperaturen handelt, in ein Metallbad getaucht, so wird nach einiger Zeit die Temperatur constant werden und keine Luft-

(1) JB. f. 1875, 19. — (2) Dingl. pol. J. **229**, 537 aus Wochenschr. des Vereins deutscher Ingenieure 1878, 217. — (3) Chem. News **37**, 219. — (4) Ber. 1878, 1684. — (5) Ber. 1878, 1867. — (6) Vgl. JB. f. 1876, 25; f. 1877, 50.

blasen mehr durch die Abflufsröhre aus dem Wasser austreten. Wird alsdann über das Ende der Abflufsröhre in die Wasserwanne eine mit Wasser gefüllte graduirte Röhre gestülpt, der Kautschukpfropf gelüftet, die abgewogene Substanz in einem Fläschchen eingeworfen und schnell durch den Kautschukpfropf der Apparat wieder geschlossen, so wird die Substanz verdampfen und eine ihrem Dampfvolum entsprechende Luftmenge in die graduirte Röhre treten, die gemessen wird. Damit das herabfallende Substanzfläschchen den Boden des Luftgefäfses nicht zertrümmere, ist derselbe mit etwas Sand oder Asbest bedeckt. Ist die Menge der Substanz so klein, dafs ihr Dampf den unteren Theil, etwa $^1/_4$ bis $^1/_3$ des Gefäfses erfüllt, und geht die Verdampfung sehr schnell vor sich, so wird der durch Diffusion des Dampfs entstehende Fehler sehr gering werden. Die in Gemeinschaft mit J. Züblin ausgeführten Bestimmungen ergaben freilich keine ganz scharfen Zahlen, lassen aber über die Molekulargewichte keinen Zweifel. Bei diesem Verfahren kommt weder der Inhalt des Gefäfses noch die Versuchstemperatur in Betracht, da das Dampfvolum immer in Gestalt eines ihm gleichen Luftvolums bei Zimmertemperatur gemessen wird. Es werden nur bestimmt die Zimmertemperatur, das Substanzgewicht, der Barometerstand und das Volum der in die Mefsröhre getriebenen Luft. Die gewünschte Genauigkeit dieses Verfahrens haben dann V. Meyer und C. Meyer (1) dadurch erreicht, dafs das knieförmige Gasentbindungsrohr so klein wie möglich, 140 mm lang und 1 mm im Durchmesser, gewählt wurde. Das cylindrische Gefäfs von etwa 100 ccm Inhalt ist etwa 200 mm hoch, das angeschmolzene Glasrohr 600 mm hoch und von 6 mm lichter Weite; in einer Höhe von 500 mm ist das enge Gasentbindungsrohr angeschmolzen. Als Heizflüssigkeiten dienen Wasser, Anilin, Aethylbenzoat, Amylbenzoat und Diphenylamin, welche nicht rein zu sein brauchen und in dem von V. Meyer (2) beschriebenen Erhitzungsmantel zum Sieden

(1) Ber. 1878, 2253 bis 2260. — (2) JB. f. 1877, 50.

gebracht werden. Für Temperaturen über 310° bedient man sich eines Bades von geschmolzenem Blei in einem aus einer weiten eisernen Gasleitungsröhre gefertigten Gefäfs von 240 mm Höhe, 60 mm Durchmesser und 4 mm Wandstärke. Ob die Temperatur für die Vergasung der Substanz genügend hoch ist, prüft man durch Eintauchen einer sehr kleinen Probe der Substanz in einem dünnwandigen Reagensröhrchen oben in das Bleibad, wobei dieselbe rasch und lebhaft kochen soll und zugleich erkannt wird, ob die angewandte Temperatur keine Zersetzung der Substanz zur Folge hat. Für das Bleibad wird das Glasgefäfs mit einem aus starkem Draht gebogenen Schutzapparat umgeben, um es vor der Berührung mit den eisernen Wänden des Bades zu bewahren. Die in der Wanne parat stehende mit Wasser gefüllte graduirte Röhre wird sofort nach Einbringung der Substanz über die Mündung des Entbindungsrohrs gestülpt. Nach etwa ¼ Minute verdampft die Substanz und drängt in raschem Strome eine ihrem Dampfvolum entsprechende Luftmenge in die Mefsröhre. Sobald keine Luftblasen mehr auftreten entfernt man den Stopfen, stellt die Mefsröhre in einen geräumigen, mit Wasser gefüllten Cylinder, so dafs das Niveau innerhalb und aufserhalb des Rohrs gleichsteht und liest nach einiger Zeit das Luftvolum und die Temperatur des Wassers im Cylinder ab und notirt den Barometerstand. Hiernach berechnet sich die Dichte nach der einfachen Formel

$$D = \frac{S \,.\, 760\ (1 + 0{,}003665\ t)}{(B - w)\ V \,.\, 0{,}001293},$$

worin S das Substanzgewicht, t die Temperatur des Zimmers oder des Wassers im Cylinder, B den auf 0° reducirten Barometerstand, w die Wasserdampfspannung bei t° und V das gemessene Luftvolum bezeichnet. — Der Apparat wird zweckmäfsig auf den Fufsboden des Zimmers gestellt, wodurch die Glaswanne und die graduirte Röhre auf einen Tisch von mittlerer Höhe zu stehen kommen. Für die Bestimmung der Dampfdichte von Körpern, auf welche der Sauerstoff der Luft einwirkt, wird das Gefäfs mit trockenem Stickstoff gefüllt, welchen man mittels einer Glasröhre auf den Boden des Gefäfses einleitet.

Derselbe wird nach dem Gibbs-Böttger'schen (1) Verfahren bereitet durch Kochen einer Lösung von 1 Thl. Kaliumdichromat, 1 Thl. Ammoniumnitrat, 1 Thl. käufl. Natriumnitrit und 3 Thl. Wasser, aber vor dem Gebrauche zur Entfernung jeder Spur von Sauerstoff über eine Schicht glühenden Kupfers geleitet. V. und C. Meyer haben eine Anzahl von Substanzen aus den verschiedensten Körperklassen auf ihre Dampfdichte geprüft und die Ergebnisse mitgetheilt. Für Temperaturen oberhalb der Erweichungstemperatur des Glases wäre das Gefäfs aus Porcellan anzufertigen.

H. E. Roscoe (2) hat das *spec. Gewicht der Dämpfe* der Chloride des Thalliums und Blei's bestimmt. Die für den *Thalliumchloriddampf* beobachteten sieben Werthe liegen von 7,43 bis 8,75; aus der Annahme, dafs das Molekulargewicht 238,07 und die Formel TlCl ist, berechnet sich die Dichte 8,49. Die vier Beoabachtungswerthe für *Bleichlorid* liegen von 9,12 bis 9,72; nach der Formel $PbCl_2$ = 277,14 berechnet sich die Dichte 9,62. — Das eingeschlagene *Verfahren* ist darauf berechnet, die Dampfdichte von hochsiedenden Körpern mit einer für die Controle der Molekulargewichte ausreichenden Genauigkeit zu bestimmen. Die zu untersuchende Substanz wird in Ballons aus glasirtem Porcellan mit langem Hals und von bekanntem Inhalt, welche in eine zur hellen Rothgluth erhitzte Muffel gebracht werden, verdampft. Die Temperatur des Ballons wird durch schwere, gleichzeitig in der Muffel erhitzte Platingewichte calorimetrisch bestimmt und das Dampfdichtebestimmungsergebnifs durch gleichzeitige Einführung eines zweiten Ballons, der Quecksilber enthält, berichtigt. Die etwa 300 ccm fassenden Porcellanballons empfangen 3 bis 4 g Substanz, werden durch Stöpsel aus gebranntem Thon lose verschlossen und nach und nach in die Muffel eingeführt. Wenn keine Dämpfe mehr entweichen und die Temperatur constant geworden ist, werden die-

(1) Jahresber. des phys. Vereins zu Frankfurt a. M. 1876 u. 1877, 24. — (2) Lond. R. Soc. Proc. **27**, 426; Ber. 1878, 1196.

selben rasch aus der Muffel genommen und die Temperatur wie angegeben festgestellt. Der im Ballon gebliebene Rückstand wird dann genau analysirt. Von der Zuverlässigkeit des Verfahrens zeugen fünf Bestimmungen der Dichte des Quecksilberdampfs, welche Ergebnisse von 5,77 bis 7,05 lieferten, während sich für Hg = 198,8 die Dichte zu 6,728 berechnet.

L. Troost (1) hat auf die *abnorme Dichte der Dämpfe* bezügliche Untersuchungen der Dampfschichte von *Essigsäure*, *Untersalpetersäure* und *Schwefel* bei niedrigen Drucken angestellt.

Substanz	Temperatur	Druck	Dichte	
			beobachtet	berechnet
Essigsäure	130°	59,7 mm	2,12	2,09 für $C_2H_4O_2$
"	"	30,6	2,10	
Untersalpetersäure	27°	35	1,6	1,59 für NO_2
"	"	16	1,59	
Schwefel	440°	104	6,7	2,2 für S_2.
"	"	60	6,3	

T. Carnelley (2) kommt durch die Beobachtung zahlreicher *Schmelzpunkte* nach dem von Ihm (3) beschriebenen Verfahren zu dem Ergebniſs, daſs in einfachen binären Verbindungen, wenn ein Element das nämliche bleibt, der Schmelzpunkt eine periodische Function des Atomgewichts des andern ist.

E. Sonstadt (4) fand, daſs eine wässerige *Essigsäure* von nur 79 Proc. Eisessig beim Abkühlen gegen 0° kein krystallisirtes Hydrat, sondern reine Essigsäure ausscheidet. Demgemäſs bildet die feste Essigsäure mit Wasser oder Eis Kältemischungen und wurde mit Eis eine Temperaturerniedrigung von 16° erzielt. Den *Erstarrungspunkt* der reinen Essigsäure giebt Sonstadt zu 17,5°; Rüdorff (5) fand 16,7°.

(1) Compt. rend. **86**, 331, 1394. — (2) Chem. Soc. J. **33**, 273; im Ausz. Chem. News **37**, 212. — (3) JB. f. 1876, 30. — (4) Chem. News **37**, 199. — (5) JB. f. 1870, 936.

Berthelot (1) hat unter der näher beschriebenen Anwendung des Luftthermometers einige *Schmelzpunkte* beobachtet. *Salpetersäuremonohydrat* NO_3H schmolz bei -47^0, welche Temperatur wahrscheinlich ein wenig zu niedrig ist in Folge der Gegenwart einer Spur Wasser; die Erstarrung wurde durch eine Mischung von fester Kohlensäure und Aether bewerkstelligt. *Chloroform* schmilzt bei -70^0; wasserfreies *Chloral* gegen -75^0. Sorgfältig gereinigte krystallisirte *Phosphorsäure* PO_4H_3 schmolz bei $41,75^0$, blieb flüssig bis zu 38^0 und liefs im Augenblick des Erstarrens das Thermometer auf $40,5^0$ steigen; die geringste Spur von Wasser erniedrigt den Schmelzpunkt.

D. de Lome (2) berichtet, dafs ein Gemenge gleicher Gewichte von *Schiefsbaumwolle* und *Ammoniumnitrat*, welches bei Versuchen von Zédé unter höherem Druck ruhig schmolz, plötzlich mit Feuererscheinung heftig *explodirte* unter so abgeänderten Versuchsumständen, dafs nur eine geringe Vermehrung des Drucks erfolgen sollte.

H. C. Jones (3) beschreibt ein neues Verfahren der *Siedepunktsbestimmung*, für welches eine sehr geringe Menge der Substanz, zwei bis drei Tropfen, ausreicht. Eine Glasröhre von 4 mm innerem Durchmesser und 200 mm Länge wird U-förmig gebogen, so dafs das eine offene Ende 15 mm über das andere geschlossene hinausragt. Dann werden einige Tropfen in das geschlossene Ende des U-Rohrs eingefüllt, es wird das offene Ende unter die Oberfläche von Quecksilber in einen Tiegel gebracht, der ganze Apparat im Wasser- oder Paraffinbad bis zum Sieden der Substanz erhitzt, wonach die Luft durch den Dampf ausgetrieben wird. Beim Erkalten füllt sich die ganze Tensionsröhre mit Quecksilber und eine Flüssigkeitsblase nimmt die Spitze der Biegung ein. Man läfst die Flüssigkeit beim Umkehren der Tensionsröhre in das geschlossene Ende steigen. Zur Bestimmung des Siedepunkts taucht man die Tensionsröhre

(1) Ann. chim. phys. [5] **14**, 441. — (2) Compt. rend. **87**, 1005. — (3) Chem. Soc. J. **33**, 175 bis 183; im Ausz. Chem. News **37**, 68.

in ein Paraffinbad, so daſs das offene Ende frei der Luft ausgesetzt ist. Bei allmählich steigender Temperatur fällt das Quecksilber bei gelindem Anstoſsen der Röhre in dem geschlossenen Schenkel bei Annäherung an den Siedepunkt. Steht das Quecksilber in beiden Schenkeln gleich hoch, so verzeichnet man die Temperatur des Bades. Wenn beim nachherigen Rückgang der Temperatur abermals Gleichheit der Quecksilberstände in beiden Schenkeln wiederkehrt, wird wiederum die Temperatur verzeichnet. Das Mittel aus mehreren solcher Beobachtungen giebt die uncorrigirte Siedetemperatur. Die Tensionsröhre kann für künftige Bestätigungsversuche zurückgestellt werden.

T. Carnelley und W. C. Williams (1) führen die angenäherte *Bestimmung hoher Siedepunkte* dadurch aus, daſs Sie beobachten, ob in dem Dampf der siedenden Substanz gewisse Salze, welche in Capillarröhrchen enthalten sind, schmelzen oder nicht. Nach solcher Bestimmung schmilzt S bei 446° bis 451°; Anthracen bei 339 bis 359°; HgJ_2 bei 339 bis 359°; AsJ_3 bei 394 bis 414°; $BiCl_3$ bei 427 bis 439°; SbJ_3 bei 414 bis 427°; $ZnBr_2$ bei 695 bis 699°; $ZnCl_2$ bei 708 bis 719°; TlCl bei 719 bis 731°; TlJ bei 806 bis 814°; Cd bei 772°.

Berthelot (2) fand vermittels des Luftthermometers den *Siedepunkt der festen Kohlensäure* bei — 78,2°.

A. Ladenburg (3) macht vorläufige Mittheilungen über Bestimmung des *absoluten Siedepunkts*. Dieser wurde gefunden für SO_2 zu 157 bis 161°, für Chlor zu 148°, für Aether zu 196°.

W. Städel (4) giebt die Regelmäſsigkeiten in den *Siedepunkten der gechlorten Aethane* durch folgende Zusammenstellung zur Betrachtung:

		Differenz	
C_2H_5Cl	CH_2ClCH_2Cl		Umwandlung von CH_3 in CH_2Cl
12°	84°	72°	
CH_3CHCl_2	$CH_2ClCHCl_2$		
58°	114°	56°	
CH_3CCl_3	CH_2ClCCl_3		
74°	128°	54°	

(1) Chem. Soc. J. **33**, 281; im Ausz. Chem. News **37**, 212; Dingl. pol. J. **230**, 449. — (2) Ann. chim. phys. [5] **14**, 442. — (3) Ber. 1878, 821. — (4) Ber. 1878, 746.

		Differenz	
CH_2ClCH_3 12⁰	$CHCl_2CH_3$ 58⁰	46⁰	Umwandlung von CH_2Cl in $CHCl_2$
CH_2ClCH_2Cl 84⁰	$CHCl_2CH_2Cl$ 114⁰	30⁰	
$CH_2ClCHCl_2$ 114⁰	$CHCl_2CHCl_2$ 147⁰	33⁰	
CH_2ClCCl_3 128⁰	$CHCl_2CCl_3$ 158⁰	30⁰	

		Differenz	
$CHCl_2CH_3$ 58⁰	CCl_3CH_3 74⁰	16⁰	Umwandlung von $CHCl_2$ in CCl_3
$CHCl_2CH_2Cl$ 114⁰	CCl_3CH_2Cl 128⁰	14⁰	
$CHCl_2CHCl_2$ 147⁰	CCl_3CHCl_2 158⁰	11⁰	
$CHCl_2CCl_3$ 158⁰	CCl_3CCl_3 182⁰	24⁰	

Bei den isomeren Verbindungen der vorstehenden Gruppe liegt der Siedepunkt um so höher, je symmetrischer die Chloratome auf die beiden Kohlenstoffatome vertheilt sind. Sonach vermöge der Naumann'sche (1) Versuch der mechanischen Erklärung von Siedepunktsbeziehungen die hier vorliegenden Verhältnisse nicht zu erklären (2). Städel macht weiter auf ähnliche Beziehungen bei den gechlorten Propanen aufmerksam und berührt noch einige andere Regelmäfsigkeiten der Siedepunktsänderung mit der Zusammensetzung, wonach Er eingehendere Mittheilungen in Aussicht stellt.

D. Gernez (3) hat das gewöhnlich unregelmäfsige *Sieden übereinander geschichteter Flüssigkeiten* in ganz regelmäfsiger Weise hervorgerufen, indem Er an deren Grenzfläche eine Luftblase brachte. Letztere sättigt sich mit den aus beiden Flüssigkeiten sich entwickelnden Dämpfen, wächst und kann nur so lange im Gleichgewicht bleiben, als ihre elastische Kraft kleiner bleibt, als der Druck, dem sie ausgesetzt ist. Sobald aber die

(1) JB. f. 1874, 15. — (2) Diefs beansprucht der Naumann'sche Versuch auch gar nicht wegen „des störenden Einflusses der verschiedenen Qualität der Atome", sondern beschränkt sich aufserdem auf solche metamere Verbindungen, „bei welchen die gröfsere Zahl von bald in einfacher, bald in mehr verzweigter Kette angeordneten Elementatomen eine bedeutendere Verschiedenheit der räumlichen Anordnung der Massen bei verschiedener Structur gewährleistet". *A. N.* — (3) Compt. rend. **86**, 472; Ann. Phys. Beibl. **2**, 210.

Temperatur so weit gestiegen ist, dafs die Summe der Maximaltensionen der beiden Dämpfe gleich ist dem auf die Wände der Blase ausgeübten Druck, so müfste die Blase zum Gleichgewicht ein unendliches Volum einnehmen; sie wird also aufsteigen und entweichen. Bleibt dabei immer ein kleines anregendesGasbläschen an der Grenzfläche, so setzt sich die Blasenbildung fort, d. h. es tritt Sieden ein. Für die Versuche waren die Flüssigkeiten in 2 bis 3 cm weiten Glasröhren in Schichten von einigen Centimetern Höhe enthalten, in welche ein sehr empfindliches Thermometer tauchte. Das Sieden wurde erzeugt durch eine kleine Luftblase, die dadurch erhalten wurde, dafs ein Glasrohr 1 bis 2 cm von seinem Ende eingeschnürt und am Ende selbst derart schräg abgeschliffen wurde, dafs dasselbe beim Einführen an die Grenzfläche der beiden Flüssigkeiten halb in die eine und halb in die andere mündete. Bei Versuchen mit Schwefelkohlenstoff und Wasser, Chlorkohlenstoff und Wasser, Benzin und Wasser war bei den beobachteten Siedetemperaturen die Summe der Maximalspannungen der beiden Dämpfe nur zwischen 1 bis 2 mm höher als der herrschende Druck. Dabei trat keine Störung im Verlaufe der Erscheinung ein.

E. Duclaux (1) theilt bezüglich der *Spannkraft der Dämpfe* aus einem *Gemenge zweier Flüssigkeiten*, mögen diese in einander löslich sein oder nicht (2), Resultate in 17 Nummern mit, von welchen einige nachstehend aufgeführt sind: 1) Die wässerigen Lösungen der einatomigen Alkohole folgen bei der Destillation dem Gesetz $\frac{\alpha}{\varepsilon} = m \frac{a}{a + e}$, worin a und e die Volume von Alkohol und Wasser in der zu erhitzenden Flüssigkeit, α und ε die gleichen Volume in dem Destillat bezeichnen. 2) Der Coëfficient m wächst mit dem Molekulargewicht des Alkohols. 3) Dieses Gesetz bestätigt sich für die verschiedenen untersuchten Alkohole, bis in dem Destillat ein

(1) Compt. rend. **86**, 592. — (2) Vgl. JB. f. 1877, 59 und diesen JB. S. 39.

Alkohol von constanter oder nahezu constanter Zusammensetzung erscheint. 4) Für die wässerigen Lösungen der Ameisensäure und der Essigsäure gilt bei entsprechender Bezeichnung wie oben das Gesetz $\frac{\alpha}{\varepsilon} = m \frac{a}{e}$. 6) Der Coëfficient m wächst ebenfalls von der Ameisensäure zur Essigsäure und weiterhin. 7) Das vorstehende Gesetz unterliegt für verdünnte Lösungen Störungen durch anormale Condensationen, welche so leicht in dem Dampf flüchtiger Säuren stattfinden; für concentrirte Lösungen leidet das Gesetz durch die Bildung von Hydraten, welche denjenigen der Alkohole entsprechen.

Alex. Naumann (1) gründet auf Seine (2) Beobachtungen bei der Destillation mit Wasser nicht mischbarer Flüssigkeiten durch eingeleiteten Wasserdampf zwei *Dampfspannungsbestimmungsverfahren.* Das eine gründet sich auf die Voraussetzung, dafs die Spannkraft des Dampfgemenges gleich ist der Summe der Spannkräfte der Dampfgemengtheile für sich. Wird die Siedetemperatur t im Dampfgemenge genau gemessen und corrigirt, ist ferner b der corrigirte beobachtete Barometerstand und p die aus Regnault's (3) Bestimmungen zu ersehende Wasserdampfspannung bei der Siedetemperatur t, so ergiebt sich einfach die Dampfspannung P des anderen mit dem Wasserdampf destillirenden Gemengtheils. Es ist nämlich dann $P = b - p$. Das andere weitere Verfahren der Dampfspannungsbestimmung setzt die Kenntnifs des Molekulargewichts der betreffenden Substanz voraus und beruht auf dem beobachteten Gesetz, wonach

$$\frac{\frac{g}{m}}{\frac{G}{M}} = \frac{p}{P},$$

worin g und G die überdestillirten Gewichtsmengen, m und M die Molekulargewichte, p und P die Dampfspannungen der beiden Gemengtheile bei der Siedetemperatur t bezeichnen.

(1) Ber. 1878, 33. — (2) JB. f. 1877, 59 — (3) Mémoires de l'académie 1847, 21, 624 bis 633.

Sonach ist die gesuchte Dampfspannung $P = \frac{m G p}{M g}$. Diese Methode giebt noch Dampfspannungswerthe, die bei directer Beobachtung kaum mehr zu messen wären. Ihre Genauigkeit erhellt aus den folgenden Ergebnissen von drei mit *Anthrachinon* ausgeführten Destillationsversuchen. Bei denselben betrug die Siedetemperatur im Mittel 99,7° und es gingen auf je 100 g Wasser über an Anthrachinon 0,23 g, 0,18 g, 0,20 g, im Mittel 0,20 g, in Folge einer Dampfspannung P, die nach obiger Gleichung (da bei 99,7° die Wasserdampfspannung p = 751,87 mm beträgt, das Molekulargewicht des Wassers m = 18, des Anthrachinons M = 208 ist) sich berechnet zu 0,15 mm, 0,12 mm, 0,13 mm, im Mittel zu 0,13 mm. Die nachfolgende Zusammenstellung giebt die gefundenen Dampfspannungen P für die beigeschriebenen Körper, und zwar je nach dem den aufgeführten Werthen zu Grunde liegenden Bestimmungsverfahren unter Vacuum, unter b — p und unter $\frac{m G p}{M g}$:

Verbindung	Temperatur	Vacuum mm	b — p mm	$\frac{m G g}{M g}$ mm
Toluol	84,3°	333	—	—
	84	—	336	331
	78	279	—	—
	15	31,5	—	—
Nitrobenzol	99	21	19,8	19,4
	12	0,5	—	—
Aethylbenzoat	99,9	16,5	—	—
	99,1	—	15,2	15,9
	77,5	10,5	—	—
	12	0,5	—	—
Naphtalin	100	20,5	—	—
	98,8	—	22	18,7
Anthrachinon	99,7	—	—	0,13

E. J. Bevan (1) giebt die Zeichnung eines Apparates für *fractionirte Destillation unter vermindertem Druck.*

(1) Chem. News **37**, 183.

C. Tanret (1) hält den beim *Verdunsten* von Aether auf Fliefspapier entstehenden Reif für ein Hydrat des Aethers $C_4H_{10}O$, $2H_2O$. — C. Decharme (2) giebt denselben für Eis aus; es müfsten denn auch alle anderen flüchtigen Flüssigkeiten, für welche Er (3) die Reifbildung in Folge der vereinigten Wirkungen der Capillarität und Verdunstung beobachtet hatte, dabei Hydrate liefern.

R. Pictet (4) hat in einer Abhandlung über die *Verflüssigung des Sauerstoffs, die Verflüssigung und Erstarrung des Wasserstoffs* und über die Theorien der *Zustandsänderungen* der Körper Seine (5) einschlägigen Untersuchungen ausführlich dargelegt. Das erste Kapitel enthält allgemeine Betrachtungen und insbesondere die theoretischen Anschauungen Pictet's über Zustandsänderungen, das zweite die Beschreibung der Apparate, das dritte berichtet über die Versuche mit Sauerstoff. In dem vierten Kapitel wird die *Dichte des flüssigen Sauerstoffs* berechnet zu 0,9883 oder auch zu 0,9787, und ergiebt sich die Maximalspannung desselben bei —130° zu 273 atm und bei —140° zu 252 atm. Das fünfte Kapitel handelt von der Verflüssigung und Erstarrung des Wasserstoffs. Die Schlüsse des fünften Kapitels sind im Wesentlichen eine Fortsetzung der theoretischen Betrachtungen des ersten. Gegenüber der Behauptung : „jusqu' à présent, on croyait que la *pression* et la *température* etaient ainsi liées ensemble que l'on *pouvait toujours remplacer l'une par l'autre*", darf der Hinweis auf die Untersuchungen von Andrews (6) über den kritischen Punkt und über den Gaszustand überhaupt hier nicht unterlassen werden.

Dumas (7) hatte dem zur isomorphen Gruppe des Schwefels gehörigen Sauerstoff das gleiche Atomvolum wie ersterem

(1) Compt. rend. **86**, 765. — (2) Compt. rend. **86**, 1004. — (3) JB. f. 1873, 22. — (4) N. Arch. ph. nat. **61**, 16 bis 108; Ann. chim. phys. [5] **13**, 145 bis 228; im Ausz. Monit. scientif. [3] **8**, 243 bis 262. — (5) JB. f. 1877, 69, 70; dieser Ber. S. 42. — (6) JB. f. 1870, 25 bis 30; f. 1875, 28; f. 1876, 38. — (7) Compt. rend. **86**, 37.

zugeschrieben und sonach die *Dichte des flüssigen Sauerstoffs* = 1 vermuthet. R. Pictet (1) findet diese Schlufsfolgerung durch die experimentellen Daten Seines (2) Versuchs vollständig bestätigt.

L. Cailletet (3) hat durch Abkühlen vermittelst Stickoxydul unter einem Druck von 200 atm, der später bis 255 atm gesteigert wurde, die *Luft* in *flüssiger* Form und dann durch Verdunstung als *Reif* erhalten. — Derselbe (4) beschreibt die gefahrlose Handhabung des durch Zeichnungen veranschaulichten einfachen *Apparats zur Verflüssigung der Gase* (5) unter Voraufschickung einer kurzen geschichtlichen Einleitung.

R. Pictet (6) hat am 9. Jan. mit dem für die Verflüssigung des Sauerstoffs (7) benutzten Apparat unter Anwendung von Stickoxydul statt Kohlensäure bei einer Temperatur von ungefähr -140^0 und unter einem Druck von 650 atm den *Wasserstoff verflüssigt* und durch Verdunsten *erstarren* lassen.

A. Winkelmann (8) beginnt Mittheilungen über die *Abweichungen einiger Gase vom* Boyle'*schen Gesetze* bei 0^0 und 100^0. Er beschreibt zunächst den Apparat und die Versuchsmethode und findet durch Seine Versuche mit *Aethylen*, dafs für 0^0 die Interpolationsformel, welche die Abweichung vom Boyleschen Gesetze erkennen läfst, folgende Gestalt hat, wenn P den Druck des Gases in Metern Quecksilber ausdrückt :

$$\frac{V_0 . 0,76}{V . P} = 1 + 0,008235 (P - 0,76) - 0,0006118 (P - 0,76)^2;$$

dafs ferner die Formel für die Abweichung des Aethylens vom Boyle'schen Gesetz bei 100^0 die folgende Gestalt annimmt :

$$\frac{V_0 . 0,76}{V . P} = 1 + 0,004862 (P - 0,76) - 0,001490 (P - 0,76)^2,$$

worin V_0 das Volum des Gases bei dem Drucke 0,76 m Quecksilber, V bei dem Drucke P m bedeutet.

(1) Compt. rend. **86**, 37. — (2) JB. f. 1877, 69 und dieser JB. S. 41. — (3) Compt. rend. **86**, 97. — (4) Ann. chim. phys. [5] **15**, 132 bis 144. — (5) Siehe auch JB. f. 1877, 68, 69. — (6) Compt. rend. **86**, 106. — (7) JB. f. 1877, 69. — (8) Ann. Phys. [2] **5**, 92 bis 112.

E. H. Amagat (1) giebt folgende vorläufigen Resultate von Versuchen über die *Zusammendrückbarkeit von,* nicht näher bezeichnetem, *Gas* bei hohem Drucke bei einer mittleren Temperatur von 18,5°:

Druckgrenzen in atm				Werthe von $\frac{pv}{p'v'}$, bezogen auf $p' = 2p$
Zwischen	31,176	und	57,315	1,0048
	57,315	„	87,263	1,0014
	57,315	„	98,396	1,0015
	57,315	„	108,684	0,9985.

Hiernach ändert die Abweichung vom Mariotte'schen Gesetz gegen 100 atm das Vorzeichen.

J. Clerk Maxwell (2) betrachtet die *Druckdifferenzen* innerhalb verdünnter Gase in Folge von Temperaturungleichheiten mit besonderer Beziehung auf die Crookes'schen (3) Versuche.

P. Schützenberger (4) hat Beobachtungen mitgetheilt über die Abhängigkeit der *Entzündung der Gase* von dem Druck, der Länge der Gassäule, dem Röhrendurchmesser und der Zusammensetzung der Mischung. Das Eudiometer war 50 bis 80 cm lang und ein einziger Funken schlug durch eine Mischung von 9 Vol. Sauerstoff und 1 Vol. Wasserstoff. Jedem Druck entspricht eine Maximallänge der entzündbaren Gassäule, welche mit dem Druck bis zu einer gewissen Grenze wächst und von dieser ab mit zunehmendem Druck wieder abnimmt. Der Einfluſs des Durchmessers der Röhren macht sich durch jähe Sprünge bemerkbar. Für Röhren von einem Durchmesser von 0,3 cm bis 1,1 cm ist die Aenderung stetig, geht man von da zu einem Durchmesser von 1,3 cm über, so erfolgt ein Rücksprung zum anfänglichen Werth. Verschiedene Zusammensetzung der Mischung bewirkt ebenfalls sprungweise Aenderungen. Bei Gassäulenlängen, welche der Grenze nahe stehen, hört die Fort-

(1) Compt. rend. **87**, 432. — (2) Lond. R. Soc. Proc. **27**, 304. — (3) JB. f. 1875, 58. — (4) Compt. rend. **86**, 598.

pflanzung häufig in der Hälfte oder im Viertel der Funkenbahn auf, oder sie vollzieht sich auch in zwei oder drei auf einander folgenden Zeiträumen.

A. Witz (1) hat die theils durch Berührung theils durch Strahlung erfolgende *Wärmewirkung* von *Wänden* auf eingeschlossene *Gase* untersucht.

F. Guthrie (2) hat den Einfluſs der *Temperatur* auf den *Durchgang der Gase durch Capillarröhren* untersucht. Nicht die Ausdehnung der Luft wirkt hemmend auf die rückwärts befindliche Luft, sondern die beobachtete Verzögerung des Ausflusses entstammt allein dem Einfluſs der Erwärmung auf die Gasreibung. Die Luftmenge, welche durch eine Capillarröhre geht, ändert sich annähernd im umgekehrten Verhältniſs des Quadrats der absoluten Temperatur und im directen des Druckunterschieds an den beiden Enden der Röhre. Doch trifft keine dieser Beziehungen vollständig zu.

L. Meyer (3) hat die Untersuchung der *Transspiration von Dämpfen* begonnen. Mit dem in seinen wesentlichsten Theilen beschriebenen Apparat zeigten die unter verschiedenem Drucke mit *Benzol*dampf angestellten Beobachtungen, daſs die für Gase geltenden Gesetze der Abhängigkeit der Transspiration von Druck und Temperatur sich nicht ohne weiteres auf gesättigte Dämpfe übertragen lassen. Für Gase gilt für das in der Zeit t transspirirende, beim Drucke p gemessene Volum V die Gleichung $V = C \cdot \frac{t}{\eta} \cdot \frac{(p_o^2 - p_u^2)}{p}$, wo C eine nur von den Dimensionen der Capillarröhre abhängige Constante, p_o den Druck am oberen, dem Einströmungsende der Capillare, p_u den am unteren, am Ausströmungsende derselben herrschenden Druck und endlich η den Reibungscoëfficienten bezeichnet. Da V . p das Maſs der transspirirten Masse Q ist, so hat man für diese Beziehung $Q = C \cdot \frac{t}{\eta} \cdot (p_o^2 - p_u^2)$. Versucht man diese

(1) Ann. chim. phys. [5] **15**, 433 bis 529. — (2) Phil. Mag. [5] **5**, 433 bis 439. — (3) Ber. 1878, 206.

Formel auf das transspirirte Benzol anzuwenden, so findet man, dafs für gleiche Q das Product t $(p_o^2 - p_u^2)$ mit wachsendem p_o zunimmt und zwar im Verhältnifs der Quadratwurzel aus p_o, so dafs für gleiche transpirirte Quantitäten Q die Gröfse $t \cdot \frac{p_o^2 - p_u^2}{\sqrt{p_o}}$ = const. ist, d. h. unabhängig vom Drucke und damit auch von der Temperatur und nur abhängig von den Dimensionen des Capillarrohrs und der Natur des transspirirenden Dampfs. Bei Benutzung eines und desselben Apparats ist sie ein Mafs für die Vergleichung der Transspirationsgeschwindigkeit verschiedener Stoffe und damit auch ein Mafs für die Dimensionen ihrer Theilchen. Aus der Constanz obiger Gröfse geht ferner hervor, dafs der Reibungscoëfficient η des gesättigten Benzoldampfs (und voraussichtlich aller gesättigten Dämpfe) der Quadratwurzel aus der Spannung des Dampfs proportional ist. Bezeichnet man mit T die Zeit, in welcher das in Grammen gewogene Molekulargewicht M transspirirt, so hat man für Q = M und t = T: $M = C \cdot T \cdot \frac{p_o^2 - p_u^2}{\sqrt{p_o}}$ und $T = \frac{M}{C} \cdot \frac{\sqrt{p_o}}{p_o^2 - p_u^2}$. — L. Meyer giebt schliefslich in einer Tafel eine Uebersicht der Ergebnisse Seiner Versuche, aus welchen die aufgeführten Schlüsse gezogen wurden, und bemerkt, dafs Er bei den mitgetheilten Beobachtungen nach einander von L. Dorn und von O. Schumann unterstützt worden ist.

Nach Mittheilungen von J. Buchanan (1) ist die Menge der *Kohlensäure im Seewasser* viel gröfser als ein gleiches Volum destillirten Wassers unter gleichen Umständen zurückzuhalten im Stande ist, nämlich im Mittel der ausgeführten Bestimmungen 43,26 mg in 1 l. In der Südpolarsee ist das Wasser reich an Gasen in allen Tiefen; je mehr man sich dem Aequator nähert, um so geringer wird der Gehalt an Gasen in Wasserproben vom Grunde.

(1) Ber. 1878, 410 (Corresp.); Chem. News **37**, 88.

S. v. Wroblewski (1) zeigt in einer Untersuchung über die Constante der *Verbreitung der Kohlensäure in reinem Wasser* im Anschlufs an Seine (2) früheren Mittheilungen, dafs man mit Seiner Methode die Constante D der Verbreitung der Gase in absorbirenden Substanzen in jeder Flüssigkeit bestimmen kann, und zwar ohne Rücksicht darauf, ob die störende Wirkung der Schwere eintritt oder nicht.

J. Stefan (3) hat durch eine Arbeit über die *Diffusion der Kohlensäure durch Wasser und Alkohol* hauptsächlich die Methode der Beobachtung und den allgemeinen Charakter des Diffusionsprocesses festgestellt. Bei der Absorption eines Gases durch eine Flüssigkeit sättigt sich zunächst die Oberflächenschicht der Flüssigkeit, welche mit dem freien Gase in unmittelbarer Berührung steht, mit demselben. Diese Schicht giebt von dem absorbirten Gase einen Theil an die nächstfolgende innere Schicht ab, ersetzt aber zugleich diese Abgabe durch eine neue Gasaufnahme, so dafs sie immer in gesättigtem Zustande bleibt. Im Innern der Flüssigkeit verbreitet sich das Gas von Schicht zu Schicht von den Orten, wo es in gröfserer Dichtigkeit vorhanden ist, zu jenen, in welchen es eine kleinere Dichte besitzt. Die Art dieser Verbreitung kann aus der Annahme abgeleitet werden, dafs der Diffusionsstrom in jedem Orte innerhalb der Flüssigkeit dem Gefälle (siehe S. 47), welches die Dichte des Gases an diesem Orte besitzt, folgt und seine Stärke diesem Gefälle proportional ist. Der Factor, welcher mit diesem Gefälle multiplicirt die Gasmenge liefert, welche durch die Einheit des Querschnittes in der Zeiteinheit sich bewegt, ist der *Diffusionscoëfficient.* Dafs das angenommene Diffusionsgesetz, welches den zuerst von A. Fick (4) über die Bewegung eines Salzes durch sein Lösungsmittel entwickelten Anschauungen und Gesetzen entspricht, zur Darstellung der Erscheinungen genügt, läfst sich durch zwei Arten von Versuchen darthun. Die erste

(1) Ann. Phys. [2] **4**, 268 bis 277. — (2) JB. f. 1877, 65. — (3) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **77**, 371 bis 409. — (4) JB. f. 1855, 7.

Art der Versuche besteht darin, dafs man Kohlensäure, welche in einem abgeschlossenen Raume unter constantem Drucke und bei gleicher Temperatur erhalten wird, mit der einen Endfläche einer langen Flüssigkeitssäule von constantem Querschnitte in Berührung bringt und die in bestimmten Zeiten von der Flüssigkeit aufgenommenen Gasmengen mifst. Die Beobachtungen ergeben, dafs sich diese Gasmengen verhalten wie die Quadratwurzeln aus den vom Beginn des Versuches an gerechneten Zeiten; ein Resultat, zu welchem auch die auf das angenommene Diffusionsgesetz gegründete analytische Behandlung der Aufgabe führt. Die zweite Art der Versuche besteht darin, dafs man Kohlensäure von der äufseren Luft durch einen kurzen Flüssigkeitscylinder absperrt. Die Kohlensäure diffundirt durch diesen Cylinder in den äufseren Raum und wenn alle Bedingungen gleich erhalten werden, so tritt ein Beharrungszustand in der Diffusionsbewegung ein, in welchem die in gleichen Zeiten in den freien Raum ausgetretenen Kohlensäuremengen gleich werden. Die in der Zeiteinheit austretende Menge des Gases ist der Länge der Flüssigkeitssäule umgekehrt proportional. Auch dieses Ergebnifs stimmt mit dem angenommenen Diffusionsgesetze überein und lehrt, dafs in diesem Falle die Dichte des Gases in der Flüssigkeit von ihrer inneren bis zu ihrer äufseren Endfläche gleichförmig abnimmt. Das Gefälle der Dichtigkeit des Gases im Inneren der Flüssigkeit ist constant und erhält man dasselbe, wenn man den Unterschied der Dichten am Anfange und Ende der Flüssigkeitssäule durch die Länge dieser Säule dividirt. Die Absorption der Kohlensäure durch Wasser und Alkohol ist mit einer Zunahme des specifischen Gewichtes dieser Flüssigkeiten verbunden. Obwohl diese Zunahme eine geringe ist, so kann sie doch in jenen Fällen, in welchen in Folge der Gasaufnahme schwerere Flüssigkeitsschichten über leichtere zu liegen kommen, Strömungen verursachen, welche die soeben beschriebenen Gesetzmäfsigkeiten der Diffusionsvorgänge ganz stören. Hieran scheitern nach Stefan die jüngst beschriebenen Versuche von Wroblewski (1). Bringt man eine verticale Alkoholsäule

(1) JB. f. 1876, 40; siehe auch diesen JB. S. 46.

in einer mehrere Millimeter weiten Röhre mit Kohlensäure in Berührung, so daſs das Gas von oben in die Flüssigkeit eindringt, so ist der Einfluſs der Strömung so bedeutend, daſs in sechs Minuten ungefähr schon so viel Kolensäure von der Flüssigkeit aufgenommen wird, wie bei Ausschluſs der Strömungen in einem Tage. Der Einfluſs der Strömungen wird unmerklich, wenn man zu solchen Versuchen Capillarröhren wählt, deren Durchmesser 1 mm oder weniger beträgt. Der Verlauf der Erscheinungen ist in solchen Röhren von der Gröſse des Durchmessers nicht abhängig, wie dieſs bei weiteren Röhren der Fall ist, und bleibt auch derselbe, mag die Kohlensäure in die in einer solchen Röhre befindliche Flüssigkeitssäule von oben nach unten oder in umgekehrter oder in horizontaler Richtung eintreten. Bei beiden Arten der Versuche kann die in die Flüssigkeit eingetretene Gasmenge durch die Verschiebung der Flüssigkeitssäule in der Röhre gemessen werden. Geschieht der Eintritt des Gases in eine lange Flüssigkeitssäule, so ist die Verschiebung derselben in einer vom Beginne des Gaseintritts an gerechneten Zeit t durch die Formel $2\alpha\sqrt{\frac{kt}{\pi}}$ bestimmt, worin α den Absorptions-, k den Diffusionscoëfficienten des Gases und π das Verhältniſs des Umfanges zum Durchmesser eines Kreises bedeutet. Diese Formel gilt so lange, als die bis zum andern Ende der Flüssigkeitssäule vorgeschrittene Gasmenge eine verschwindend kleine ist. Eine Wassersäule verschiebt sich in Folge der Aufnahme von Kohlensäure in einem Tage um 1,4, eine Alkoholsäule um 5,8 cm. Diffundirt ein Gas durch eine kürzere Flüssigkeitssäule von der Länge l, so ist für den Fall des Beharrungszustandes die Verschiebung der Flüssigkeit bestimmt durch die Formel $\frac{\alpha kt}{l}$. Eine Wassersäule von 1 cm Länge verschiebt sich in Folge der Diffusion der Kohlensäure in einem Tage um 1,4, eine gleich lange Alkoholsäule um 8,6 cm. Diffundirt Kohlensäure aus einem Raume durch eine Flüssigkeitssäule in die atmosphärische Luft, so findet gleichzeitig auch eine Diffusion der Luft in entgegengesetzter Richtung statt.

Durch eine Alkoholsäule tritt für ein austretendes Volum Kohlensäure nahe ein Zwanzigstel Luft ein. Besteht die trennende Säule aus Wasser, so ist diefs Verhältnifs ein viel kleineres und beträgt ungefähr ein Fünfzigstel. In gleicher Weise diffundiren Kohlensäure und Luft gegen einander, wenn die erstere in eine mit Luft gesättigte Flüssigkeit eintritt. Bei den beschriebenen Versuchen kommt also die Differenz zweier Diffusionsströme zur Beobachtung und ist darauf bei der Berechnung der Diffusionscoëfficienten Rücksicht zu nehmen. Der *Diffusionscoëfficient* für *Kohlensäure* und *Wasser* ist 1,4, der für *Kohlensäure* und *Alkohol* 2,7. Dabei sind Centimeter und Tag als Längen- und Zeiteinheit gewählt. Die angegebenen Werthe gelten für eine Temperatur von 16 bis 17°. Die Diffusion der Gase durch Flüssigkeiten ist eine sehr langsame und ihre Geschwindigkeit von derselben Ordnung wie die Geschwindigkeit, mit welcher sich Salze in ihren Löungsmitteln verbreiten. Der Diffusionscoëfficient der Kohlensäure ist für Wasser sehr nahe dem des Chlorkaliums gleich. Hingegen ist derselbe 8600 mal kleiner als der Diffusionscoëfficient, durch welchen die Geschwindigkeit der Verbreitung der Kohlensäure in der atmosphärischen Luft bestimmt ist. Doch gilt diefs Verhältnifs nur für den speciellen Fall, dafs die Diffusion der Kohlensäure und der Luft unter dem gewöhnlichen Luftdrucke stattfindet. Da der Coëfficient der Diffusion zweier Gase dem Drucke, unter welchem die diffundirenden Gase stehen, umgekehrt proportional ist und bei sehr grofsen Drucken gewifs noch in stärkerem Verhältnisse abnimmt, so folgt, dafs die grofse Verschiedenheit der Diffusionsgeschwindigkeiten der freien Gase gegen diejenige der in Flüssigkeiten absorbirten Gase und auch gegen diejenige der Salze immer mehr schwindet, je dichter die diffundirenden Gase werden, und es ist zu erwarten, dafs die der dynamischen Theorie der Gase zu Grunde liegenden Vorstellungen auch für den Fall der Bewegung der Gase durch Flüssigkeiten in Anwendung gebracht werden können. Sauerstoff und Stickstoff diffundiren durch Wasser wie durch Alkohol schneller als die Kohlensäure, die gröfste Diffusionsgeschwindigkeit aber kommt dem Wasserstoff-

gase zu. Die Eigenthümlichkeiten, durch welche die einzelnen Gase in Bezug auf die Gröfse ihrer Molekularbewegung im freien Zustande charakterisirt sind, bleiben den Gasen auch noch im Inneren der Flüssigkeiten, von welchen sie absorbirt sind. Die Geschwindigkeit der Diffusion eines Gases durch eine Flüssigkeit wird hauptsächlich durch die den diffundirenden Gasmolekülen eigenthümliche Molekularbewegung bestimmt, während von der gröfseren oder geringeren Absorptionsfähigkeit desselben in jedem gegebenen Falle die Dichte des Diffusionsstromes abhängig ist.

Anläfslich der Naumann'schen (1) neuen Methode der Molekulargewichtsbestimmung klagt Horstmann (2), dafs jetzt wie früher Seine (3) Beobachtungen über die Constitution des *Essigsäuredampfs*, wie es scheine, übersehen worden seien. Hiernach weist Alex. Naumann (4) darauf hin, dafs Er (5) früher auf solche Horstmann'schen Versuche Bezug genommen habe, welche den Seinigen insofern vergleichbar waren, als sie ebenfalls mit Essigsäuredampf ohne Vermischung mit Luft ausgeführt worden waren, und zwar gehe aus einer besonderen Anmerkung (6) hervor, dafs Horstmann mit unreinem Eisessig gearbeitet hatte, für den Er (7) selbst einen Schmelzpunkt von 14,0° angiebt statt 16,7°, und dafs dieser Umstand die Abweichung der Horstmann'schen (8) Ergebnisse von den Naumann'schen (9) genügend erkläre. Auf die Versuche Horstmann's (10) mit Essigsäure im Luftstrom damals Bezug zu nehmen, habe keine Veranlassung vorgelegen, da nicht die Berechtigung anzuerkennen sei, die molekulare Constitution eines mit einer grofsen Luftmenge gemischten Dampfes gleich zu setzen derjenigen des unvermischten Dampfes. Zudem habe keine Angabe vorgelegen, dafs Horstmann im Luftstrom eine

(1) JB. f. 1877, 61. — (2) Ber. 1878, 204. — (3) JB. f. 1870, 61. — (4) Ber. 1878, 429. — (5) JB. f. 1870, 62; ausführl. Ann. Chem. Pharm. **155**, 325. — (6) Ann. Chem. Pharm. **155**, 328 u. 329. — (7) Ann. Chem. Pharm. 1868, Suppl. **6**, 61. — (8) JB. f. 1868, 30. — (9) JB. f. 1870, 62. — (10) JB. f. 1870, 61.

andere Essigsäure angewandt habe als die frühere unreine vom Schmelzpunkt 14,0° statt 16,7°. A. Horstmann (1) hat nun die Versuche über die Dampfdichte des mit Luft vermischten *Essigsäuredampfes* mit möglichst reiner Essigsäure vom Schmelzpunkt 16,7° wiederholt und einen wesentlichen Unterschied gegen früher nicht gefunden, abgesehen davon, daſs die neuen Werthe durchschnittlich etwas kleiner sind als die alten. Derselbe unterläſst aber die Prüfung, ob auch Seine (2) für unvermischten Essigsäuredampf mit unreiner Essigsäure früher erhaltenen Resultate bei Anwendung reiner Essigsäure bestätigt werden würden. Er scheint dieſs gar nicht vorauszusetzen. Denn Er versucht eine theoretische Erklärung der von den Seinigen abweichenden Naumann'schen (3) Versuchsergebnisse, wonach keineswegs, wie Naumann zu glauben scheine, die abnorme veränderliche Dampfdichte der Essigsäure nur allein durch Dissociation einer polymeren Verbindung erklärt werden könne. Bezüglich dieses die von Naumann aus Seinen Dampfdichtebestimmungen der Essigsäure gezogenen Schlüsse möglicherweise entstellenden „nur" ist darauf hinzuweisen, daſs der Naumann'sche (4) Satz 4) lautet : „Es ist ferner anzunehmen, daſs auch eine mit wachsender mittlerer Entfernung sich verringernde Anziehung der Moleküle in Mitwirkung kommt." Auſserdem hat Naumann die Ausdrucksweise gewählt, daſs bei niedrigeren Beobachtungstemperaturen die Zahl der Moleküle, welche gleiche Essigsäuremengen bilden, eine geringere ist. Wenn Horstmann ferner aus der willkürlichen Voraussetzung, daſs die Essigsäure polymere Moleküle von doppeltem Molekulargewicht bilde, unwahrscheinliche Schlüsse ableitet und hieraus rückwärts auf die Nichtexistenz polymerer Moleküle überhaupt schlieſst, so ist die Richtigkeit dieser Behauptung ebensowenig erwiesen wie die Richtigkeit der Voraussetzung, die Essigsäure bilde Moleküle von doppeltem Molekulargewicht.

(1) Ber. 1878, 1287. — (2) JB. f. 1868, 30. — (3) JB. f. 1870, 62. — (4) Daselbst S. 66.

Ueberhaupt sollte Horstmann aus Seinen Versuchen mit Essigsäuredampf, der mit grofsen Mengen von Luft vermischt ist, keine Schlüsse ziehen auf die Constitution des unvermischten Essigsäuredampfes. Und wenn L. Troost (1) für die Essigsäure unter sehr geringem (très-faible) Druck die normale Dampfdichte beobachtet hat, so hat unterdefs Alex. Naumann (2) gezeigt, dafs für die Untersalpetersäure, bei welcher angesichts vielseitiger Beobachtungen (3) Horstmann eine Dissociation wohl nicht in Abrede stellen kann, bei gleicher Temperatur mit abnehmendem Druck eine Zunahme der Zersetzung eintritt. Ja sogar in derselben Mittheilung Troost's (1), welche Horstmann gegen die Dissociation des Essigsäuredampfes anzieht, ist erwähnt, dafs der Untersalpetersäuredampf bei 27° unter sehr schwachem Druck 4 Volume einnehme, also die theoretische Dichte von NO_2 der vollständig dissociirten Untersalpetersäure N_2O_4 zeige. Schon hierdurch allein waren doch Horstmann hinsichtlich der Beweiskraft Seiner Versuche für die Constitution des Essigsäuredampfes an sich unter höherem Druck gewichtige Bedenken recht nahe gelegt.

Auch H. Kopp (4) hat zu A. Naumann's (5) Methode der Molekulargewichtsbestimmung einige Bemerkungen gemacht. Er rechtfertigt es zunächst, dafs — wogegen sich Naumann verwahrt hatte — von Horstmann (6) „Dampfdichte" substituirt worden sei, wo Naumann nur von „Molekulargewicht" reden zu können glaubte. Dann aber erinnert Er daran, dafs bezüglich des *Siedens von Gemengen* schon Wanklyn (7) darauf aufmerksam gemacht habe, dafs bei Vernachlässigung der Adhäsion für den Fall, dafs eine aus zwei Substanzen nach gleichen Gewichten derselben zusammengesetzte Mischung der Destillation unterworfen werde, die relative übergehende Menge jeder der beiden Substanzen gegeben sein müsse durch das Product aus der Spannkraft ihres Dampfes bei dem Siedepunkt

(1) Dieser JB. S. 34.— (2) Dieser JB. bei Dissociation. — (3) JB. f. 1867, 177; f. 1868, 73, 177. — (4) Ber. 1878, 689. — (5) JB. f. 1877, 59 bis 61. — (6) Ber. 1878, 204. — (7) Lond. R. Soc. Proc. **12**, 534; Ann. Chem. Pharm. **128**, 328.

der Mischung in ihre Dampfdichte. Eingehender behandele Berthelot (1) die Frage. Ausdrücklich hervorhebend, daſs bei wechselseitiger Einwirkung der zwei Substanzen und Bildung einer Mischung der Erfolg etwas abgeändert sei, lege Derselbe dar, daſs wenn zwei Substanzen zusammen zur Verflüchtigung gebracht werden, wo der Siedepunkt die Temperatur sein müſste, bei welcher die Summe der Dampftensionen dem Luftdruck das Gleichgewicht hält ($p + P = b$), die zugleich verdampfenden Mengen der beiden Substanzen, ohne daſs das Gewichtsverhältniſs, in welchem die letzteren vorhanden sind, einen Einfluſs ausübt, stehen müssen im Verhältniſs der Producte aus den Dampftensionen in die zugehörigen Dampfdichten. Man könnte sagen, daſs diese Darlegung dafür genüge, voraussehen zu lassen, daſs sich so, wie dieſs Naumann gethan, das Dampfdichte- beziehungsweise Molekulargewichtsverhältniſs zweier Substanzen, deren Dampftensionen für die Verflüchtigungstemperatur bekannt sind, ableiten lasse, oder das Dampftensionsverhältniſs zweier Substanzen, wenn das Dampfdichte- beziehungsweise Molekulargewichtsverhältniſs für dieselben bekannt ist (2). Aber man müsse sagen, daſs dieſs nicht vorausgesehen worden sei. Naumann sei von den Resultaten aus, welche ihm Seine Versuche über die Destillation verschiedener mit Wasser nicht mischbarer Substanzen durch eingeleiteten Wasserdampf ergaben, zu der Erkenntniſs der hier besprochenen Beziehung gelangt (3).

J. Moser (4) benutzt zur *Bestimmung geringer Dampfspannungen,* insbesondere von *Salzlösungen* bei gewöhnlicher Temperatur, einen Apparat, dem folgendes Princip zu Grunde

(1) Compt. rend. **57**, 430; Ann. Chem. Pharm. **128**, 321. — (2) Siehe diesen JB. S. 39. — (3) H. Kopp weist noch besonders darauf hin, daſs im JB. f. 1863, 59 (Berichterstatter: Engelbach) über Wanklyn's Mittheilung berichtet, bezüglich der Berthelot'schen aber in Betreff der allgemeineren Resultate gesagt sei, daſs Dieser zu einem völlig gleichlautenden Ergebniſs gekommen sei (was nicht der Fall ist). — (4) Berl. Acad. Ber. 1878, 868 bis 875.

liegt. Zwei U-Röhren, die eine mit Wasser, die andere mit der zu untersuchenden Lösung gefüllt, sind durch ein T-Rohr verbunden, dessen dritter Arm zur Luftpumpe führt. Wären die unverbundenen Enden dieser U-Röhren offen, dann würde der Apparat in bekannter Weise zur Bestimmung der specifischen Gewichte dienen können. Wird indessen das freie Ende jeder der beiden U-Röhren geschlossen, der Apparat evacuirt und ein kleiner Ueberdruck durch Eintritt weniger Luft durch das T-Rohr hergestellt, dann hält der Druck der Flüssigkeitssäule zwischen den Niveaux der Lösung plus der Spannung des Dampfs über der Lösung das Gleichgewicht dem Druck der Flüssigkeitssäule zwischen den Niveaux des Wassers plus der Spannung des Dampfes über reinem Wasser. Somit ist die Verminderung der Spannung des Wasserdampfs über einer Salzlösung gegen die Spannung des Dampfs über reinem Wasser bestimmt. Es wurden folgende Werthe beobachtet :

Chlorzink.

g $ZnCl_2$ auf 100 g H_2O	: 25	50	75	100	125
mm Wasser Verminderung bei 20,2°	: 19,5	39,8	69,9	101,9	133,6.

Jodcadmium.

g CdJ_2 auf 100 g Wasser	: 10	20	40	80
mm Wasser Verminderung bei 30°	: 2,6	4,0	9,7	21,0.

Zinksulfat.

g $ZnSO_4$ auf 100° Wasser	: 20	50
mm Wasser Verminderung bei 30°	: 13,4	39,9.

Kupfersulfat.

g $CuSO_4$ auf 100 g Wasser	: 25
mm Wasser Verminderung bei 30°	: 12,0.

Schliefslich erörtert Moser noch die Beziehung zwischen der Dampfspannung, den von Ihm (1) beobachteten elektromotorischen Kräften und der Hittorf'schen Ueberführungszahl im Sinne und der Bezeichnungsweise von Helmholtz (1).

(1) JB. f. 1877, 153.

F. M. Raoult (1) hat *Dampfspannungen* und *Gefrierpunkte* von *Salzlösungen* bestimmt, welche 4,5 g Salz in 100 g Wasser enthielten. Die folgende Tabelle enthält die Gefrierpunktserniedrigungen und die Spannungsverminderungen, getheilt durch das Gewicht des in 100 Wasser gelösten Salzes, also bezogen auf einprocentige Lösungen.

Salz	Gefrierpunkts-erniedrigung	Dampfspannungs-verminderung
Quecksilberchlorid	0,048	0,058 . 7,6
Quecksilbercyanid	0,059	0,087 . 7,6
Bleinitrat	0,104	0,110 . 7,6
Baryumnitrat	0,145	0,137 . 7,6
Silbernitrat	0,145	0,160 . 7,6
Rothes Kaliumprussiat	0,146	0,165 . 7,6
Neutrales Kaliumchromat	0,200	0,213 . 7,6
Kaliumsulfat	0,210	0,201 . 7,6
Kaliumjodid	0,215	0,225 . 7,6
Kaliumchlorat	0,215	0,240 . 7,6
Kaliumnitrat	0,245	0,280 . 7,6
Ammoniumsulfat	0,273	0,230 . 7,6
Kaliumbromid	0,295	0,310 . 7,6
Natriumnitrat	0,347	0,380 . 7,6
Ammoniumnitrat	0,378	0,361 . 7,6
Kaliumchlorid	0,446	0,450 . 7,6
Natriumchlorid	0,600	0,604 . 7,6
Ammoniumchlorid	0,639	0,565 . 7,6.

Fr. Guthrie (2) giebt weitere (3) Beispiele von *Kryohydraten* und Kryogenen.

Substanz	Niederste Temperatur des Kryogens	Erstarrungstemperatur des Kryohydrats	Wassermoleküle des Kryohydrats
Baryumhydrat . .	— 0,5°	— 0,5°	565
Strontiumhydrat .	— 0,09°	— 0,1°	1463
Calciumhydrat . .	— 0,18°	— 0,15°	1116
Kali	—19,2°	—	—
K_2MnO_8 Kaliumpermanganat .	— 0,52°	— 0,57°	608,3

(1) Compt. rend. 87, 167. — (2) Phil. Mag. [5] 6, 35 bis 44. — (3) JB. f. 1876, 48; f. 1875, 66, 67; f. 1874, 41.

Substanz	Niederste Temperatur des Kryogens	Erstarrungstemperatur des Kryohydrats	Wassermoleküle des Kryohydrats
Bleiacetat . .	— 1,7°	— 1,4°	82,8
$ZnSO_4$ } K_2SO_4 } . .	— 1,01°	— 1,25°	167,4
K_4FeCy_6 Kaliumferrocyanid .	— 1,61°	— 1,7°	151,6
Kaliumferricyanid .	— 3,9°	— 3,9°	—
Harnstoffnitrat . .	— 4,5°	— 4°	72,8
Kaliumoxalat . .	— 6,2°	— 6,3°	17,3
Fluornatrium . .	— 3,2°	— 5,6°	—
Quecksilbercyanid .	— 0,6°	— 0,45°	174
Zinkacetat . .	—	— 5,9°	—
Kaliumcyanid . .	—21,1°	—33°	—
Natriumoxalat . .	—	— 1,7°	—
Cadmiumchlorid .	— 8,3°	—	—
Nickelchlorid . .	—10,35°	—	—
Natriumcitrat . .	—11,3°	—	—
Calciumacetat . .	—11,8°	—	—
Kobaltchlorid . .	—15,35°	—	—
Manganchlorid . .	—28,0°	—40°	—
Natriumformat . .	—14,3°	—	—
Gerbsäure . .	— 1,5°	—	—
Schweflige Säure .	—	— 1,5°	—
Borsäure . . .	— 1,5°	— 0,7°	—
Arsensäure . .	— 0,3°	— 0,5°	—

Versuchsergebnisse bezüglich der Ausscheidung aus verschieden concentrirten Lösungen von *unterschwefligsaurem Natron* und von *Citronensäure* geben die nachfolgenden Tabellen:

$Na_2S_2O_3$ Gew.-Proc.	Entstehungstemperatur	Beschaffenheit des festen Körpers
1	— 0,1°	Eis
2	— 0,4	„
3	— 0,65	„
5	— 1,2	„
6	— 1,5	„
10	— 2,5	„
15	— 3,9	„
20	— 5,45	„
30	— 9,5 bis — 11,0	„
30	—11	Kryohydrat.

Wasserfreie Citronensäure	Entsehungstemperatur	Beschaffenheit des festen Körpers
10	— 1,1	Eis
20	— 2,8	„
30	— 5	„
40	— 8,5	„
42,62	— 9,2	Kryohydrate
45	— 11,3	Bei diesen Temperaturen mag gewöhnliches Hydrat, Subkryohydrat oder sogar Eis gebildet werden.
45,93	— 11,7	
47,06	— 12,2	
50,7	— 13,7	
51,5	— 15	

Fr. Guthrie (1) hat im Anschlufs an Seine (2) Versuche über Kryohydrate auch die *Scheidung des Wassers von krystallisirten Körpern* durch einen trockenen Luftstrom untersucht, insbesondere für das *Chlorbaryumhydrat* $BaCl_2$, $2 H_2O$. Von letzterem wird bei gewöhnlichem Barometerstand in einem Strom trockener und kohlensäurefreier Luft ein Wassermolekül bei allen Temperaturen oberhalb 25° entfernt, das andere bei allen Temperaturen oberhalb 60°. Guthrie theilt ferner einige Beobachtungen mit bezüglich des *Einflusses von Glycerin auf die Farbe einiger Salze.* Wasserfreies Kupfersulfat löst sich in Glycerin mit hellsmaragdgrüner Farbe, Chlorkobalt giebt ein schönes Carmin u. s. w.

Ch. Tomlinson (3) giebt weitere (4) Beobachtungen bezüglich der Abhängigkeit *der Krystallisation übersättigter Lösungen,* insbesondere von Natriumsulfat, von der Windrichtung und der Witterung überhaupt. In der Absicht, zu erforschen, warum Oele (wie Terpentin, Lavendelöl, Paraffinöl) in oxydirtem Zustand als nuclei (5) wirken und in reinem Zustand nicht, beobachtete Derselbe (6), dafs frisch destillirtes Cajeputöl gegen eine übersättigte Natriumsulfatlösung inactiv war, nach dem Schütteln mit Ozon aber activ. Wenn frisch dargestellte Holzkohle inactiv ist, durch Liegen an der Luft aber

(1) Phil. Mag. [5] **6**, 105 bis 115. — (2) Dieser JB. S. 55. — (3) Lond. R. Soc. Proc. **27**, 121 bis 125. — (4) JB. f. 1877, 80. — (5) [illegible] 1870, 44. — (6) Lond. R. Soc. Proc. **27**, 290.

Activität erlangt, so hängt letztere von der Beschaffenheit der in den Poren enthaltenen Luft ab.

Ch. Tomlinson (1) zieht aus Versuchen über den Einfluſs der *Gefäſswände* auf die Erhaltung des Zustandes der *Uebersättigung* den Schluſs, daſs die Uebersättigung durch die Adhäsion der Lösung an die Gefäſswände Bestand hat, verbunden mit der Spannung der Oberfläche. Wird irgendwie ein Theil der Lösung von dem Zusammenhang mit den Gefäſswänden abgesondert, so entsteht plötzliche Krystallisation.

D. Gernez (2) hat in einer besonderen Monographie die *allgemeinen Eigenschaften übersättigter Lösungen* abgehandelt. Seine und Anderer einschlägige Untersuchungen sind ihrer Zeit in diesen Berichten besprochen worden.

E. Bourgoin (3) hat die *Löslichkeit einiger organischen Säuren in Alkohol und Aether* bei 15° bestimmt durch Titriren mit Barytwasser. Die Tabelle giebt die von 100 Gew.-Thl. des Lösungsmittels aufgenommenen Mengen.

Säuren	Aether	Absoluter Alkohol	Alkohol von 90 Grad
Oxalsäure	1,266	23,73	14,70
Bernsteinsäure	1,265	7,51	12,59
Weinsäure	0,400	25,604	41,135
Citronensäure	2,26	75,90	52,85
Gallussäure	2,56	38,79	23,31
Benzoësäure	31,35	46,68	41,62
Salicylsäure	50,47	49,63	42,09
Phtalsäure	0,684	10,08	11,70.

E. Bourgoin (4) hat die *Löslichkeit* von *Salicylsäure* und von *Benzoësäure* zwischen 0° und 75° in Wasser durch Titriren mit Barytwasser ermittelt. Die aus den Bestimmungen construirten Löslichkeitscurven ergaben von 5 zu 5° folgende Mengen (g) der Säuren in 1 l Wasser :

(1) Lond. R. Soc. Proc. **27**, 189 bis 195. — (2) Ann. de l'Éc. Normale [2] **7**, 9 bis 72. — (3) Ann. chim. phys. [5] **13**, 400; Bull. soc. chim. [2] **29**, 242. — (4) Ann. chim. phys [5] **15**, 161 bis 172; Compt. rend. **87**, 62.

Temperatur	Salicylsäure	Benzoësäure
0°	1,50	1,70
5	1,65	1,85
10	1,90	2,10
15	2,25	2,45
20	2,70	2,90
25	3,25	3,45
30	3,90	4,10
35	4,65	4,80
40	5,55	5,55
45	6,65	6,50
50	8	7,75
55	9,80	9,40
60	12,25	11,55
65	15,55	14,30
70	19,90	17,75
75	25,50	22.

H. Ost (1) hat die *Löslichkeit der drei Oxybenzoësäuren und der Benzoësäure in Wasser* untersucht. Alle vier Säuren, am auffallendsten die Salicylsäure, gebrauchen zum vollständigen Auskrystallisiren aus verdünnten Lösungen viel längere Zeit als aus concentrirten. Aus verdünnten Lösungen, z. B. aus solchen, welche 1 Thl. Säure auf 400 Thl. Wasser enthalten, krystallisirt die Salicylsäure bei 0° nur äufserst langsam; sie hat, auch nachdem schon Krystallisation eingetreten ist, grofse Neigung, übersättigte Lösungen zu bilden, so dafs nach 14 Tagen der Gehalt der Lösung immer noch abnimmt. Lösungen von 1 : 600 und schwächere krystallisiren bei 0° überhaupt nicht mehr, dagegen ist bei heifs bereiteten Lösungen von 1 : 50 oder 1 : 100 schon nach 24 stündigem Stehen im Eis die Salicylsäure soweit auskrystallisirt, dafs nahezu das richtige Löslichkeitsverhältnifs von etwa 1 : 1000 erreicht ist. Es macht sich also ein entschiedener Einflufs der Masse des ausgeschiedenen festen Körpers auf das gelöst Bleibende geltend. Andere Substanzen, z. B. chlors. Kali, salpeters. Kali und Kochsalz krystallisiren

(1) J. pr. Chem. [2] 17, 228.

auch bei Anwendung verdünnter Lösungen beim ruhigen Stehen rasch und vollständig aus; nur wenn die Krystallausscheidung eine sehr geringe ist, zeigen sich auch bei diesen anorganischen Salzen Spuren von Uebersättigung. Die richtigen Löslichkeitsverhältnisse sind bei 0° für

Salicylsäure (1) . .	1 : 1050 bis 1 : 1100
Benzoësäure (1) . .	1 : 640
Paraoxybenzoësäure .	1 : 580
Oxybenzoësäure .	1 : 265.

J. M. Eder (1) hat die *Löslichkeitsverhältnisse von Silbersalzen,* insbesondere die Löslichkeit des *Silbernitrats* in Alkohol untersucht.

Bei 15° lösen 100 Gew.-Thl. Weingeist :

von	95	80	70	60	50	40	30	20	10 Vol.-Proc. Alkohol
an Silbernit.	3,8	10,3	22,1	30,5	35,8	56,4	73,7	107	158 Gew.-Thl.

Bei 50° lösen 100 Gew.-Thl. Weingeist :

von	95	60	40	20	Vol.-Proc. Alkohol
an Silbernitrat	7,3	58,1	98,3	214	Gew.-Thl.

Bei 75° lösen 100 Gew.-Thl. Weingeist :

von	95	80	60	40	20 Vol.-Proc. Alkohol
an Silbernitrat	18,3	42,0	89,0	160	340 Gew.-Thl.

Die Löslichkeit steigt also mit dem Wassergehalt des Alkohols und mit dessen Temperatur. Aus warmem Alkohol krystallisirt das Silbernitrat beim Erkalten leicht in schönen dünnen Tafeln. — In reinem Aether, sowie in mit Wasser gesättigtem ist das Silbernitrat nur in Spuren löslich. Ein Alkoholgehalt des Aethers steigert das Lösungsvermögen wesentlich. 100 Gew.-Thl. eines Gemisches von 1 Vol. Alkohol von 95 Vol.-Proc. mit 1 Vol. reinen Aethers lösen bei 15° 1,6 Gew.-Thl. Silbernitrat auf; 100 Gew.-Thl. eines Gemisches von 2 Vol. Alkohol und 1 Vol. Aether lösen 2,3 Gew.-Thl. Silbernitrat. 100 Gew.-Thl. Wasser, welches mit Aether gesättigt ist, vermögen bei 15° 88,4 Thl. Silbernitrat aufzulösen. — Von *Silber-*

(1) Vgl. diesen JB. S. 59. — (2) J. pr. Chem. [2] 17, 44.

sulfat werden 0,58 Gew.-Thl. aufgenommen von 100 Gew.-Thl. Wasser von 18°. Die Gegenwart von Alkalisulfaten bewirkt nur eine sehr geringe Erhöhung dieser Löslichkeit, am günstigsten wirkt Ammonsulfat, dessen 15 procentige Lösung 0,85 Gew.-Thl. Silbersulfat bei 18° in 100 Gew.-Thl. aufnahm.

A. Lamy (1) hat die *Löslichkeit des Kalks* in Wasser bei verschiedenen Temperaturen untersucht. Die Zahlen der nachstehenden Tabelle geben die Mengen an wasserfreiem Kalk, welche in 1000 g der Lösung enthalten sind. Die ursprünglich veränderliche Löslichkeit der verschiedenen, mehr oder weniger stark und lang erhitzten Proben strebt nach einer Grenze, welche in drei bis sechs Monaten erreicht wird. Wie verschieden aber auch die Löslichkeit des Kalks und deren Aenderung je nach Ursprung, Beschaffenheit u. s. w. sein mag, sie zeigt zwischen 15° und 45° die Besonderheit einer Einbiegung der Löslichkeitscurve nach oben, wenn man die Temperaturen als Abscissen und die zugehörigen Löslichkeiten als Ordinaten aufträgt. Dabei zeigt das oberhalb 60° auskrystallisirende Hydrat die gleiche chemische Zusammensetzung (CaO, H_2O), Krystallform und Dichte, wie das bei gewöhnlicher Temperatur entstandene Hydrat.

Temperatur	Kalk aus Nitrat durch Fällung mit Ammoniumcarbonat	Kalk aus Marmor	Kalk, entwässert oder der Rothgluth ausgesetzt
0°	1,362	1,381	1,430
10	1,311	1,342	1,384
15	1,277	1,299	1,348
30	1,142	1,162	1,195
45	0,996	1,005	1,033
60	0,844	0,868	0,885
100	0,562	0,576	0,584.

A. Kossel (2) verzeichnet in einer noch fortzusetzenden Abhandlung über die chemischen Wirkungen der *Diffusion* zu-

(1) Compt. rend. **96**, 333; Ann. chim. phys. [5] **14**, 145. — (2) Zeitschr. physiol. Chem. **3**, 158 bis 176.

nächst diejenigen Fälle, welche Er in der Literatur angegeben fand. Die beobachteten Vorgänge finden eine befriedigende Erklärung durch die Resultate über die chemischen Wirkungen des Wassers und über die Constitution wässeriger Salzlösungen. Da die Zersetzungsproducte der Salze durch das Lösungswasser ein Diffusionsvermögen haben, welches mehr oder weniger von dem des ursprünglichen Salzes verschieden ist, so muſs die Zusammensetzung des Diffusats einer solchen Lösung von der ursprünglichen Lösung abweichen. Eine *Eisenchlorid*lösung, für welche durch Krecke (1) und durch G. Wiedemann (2) eine theilweise Zersetzung nachgewiesen ist, wurde der Dialyse durch Pergamentpapier gegen 1 l Wasser unterworfen. Es diffundirte mehr Salzsäure, als dem diffundirten Eisenoxyd äquivalent ist. Bei Lösungen von *Chlormagnesium* diffundirt die Basis schneller. Bei *Brechweinstein* geht das Kalium schneller als das Antimon in die Auſsenflüssigkeit über. *Jodlithium* wurde durch Dialyse nicht zersetzt. Die Verbindung von *Pepton* mit *Chlorcalcium* ergab eine Abnahme des Calciums im Dialysator. Bezüglich der Verbindung von *Syntonin* mit *Quecksilberchlorid* konnte die Einwirkung des Wassers zunächst noch nicht als zersetzende gelten; weitere Versuche zeigten aber, daſs das Wasser und demgemäſs auch die Dialyse eine zersetzende Wirkung auf das Quecksilberchlorid-Eiweiſs ausüben, indem sie demselben Salzsäure und Quecksilberoxyd entziehen. Hinsichtlich der im Blutserum enthaltenen Verbindung von *Eiweiſs* mit *kohlensaurem Natron* wurde Pferdeblutserum mehrere Tage der Dialyse unterworfen; dabei zeigte sich die Menge des dialysirten Albumins nicht äquivalent der Menge des dialysirten kohlensauren Natrons, wonach auch die Verbindung des Albumins mit kohlensaurem Natron durch Dialyse zerlegt wird.

R. Rother (3) weist darauf hin, daſs sich die *Dialyse* auch zur *Concentration* verdünnter Lösungen benutzen lasse, wenn

(1) JB. f. 1871, 111. — (2) JB. f. 1874, 100; auch dieser JB. bei Dissociation. — (3) Pharm. J. Trans. [3] 7, 676.

die Anwendung von Wärme vermieden werden muſs. Wenn z. B. der Dialysator mit einer concentrirten Lösung einer Colloïdalsubstanz in eine verdünnte Lösung eines Krystalloïds eingetaucht wird, so geht das überschüssige Wasser des letzteren mehr oder weniger rasch in den Dialysator und hinterläſst eine äuſserst concentrirte Lösung des Krystalloïds.

P. M. Heringa (1) erörtert die Unvollkommenheit der gegenwärtigen *Theorien der Capillarerscheinungen* von Laplace, Gauſs und Poisson.

W. C. Unwin (2) theilt Versuche mit über den *Ausfluſs von Wasser* aus Oeffnungen bei verschiedenen Temperaturen.

W. Spring (3) macht eine vorläufige Mittheilung über die *Vereinigung des feinen Pulvers fester Körper durch Druck*. Den verfügbaren Druck vermittels der angewandten Vorrichtung schätzt Derselbe auf 20000 atm. *Kaliumnitrat* und *Natriumnitrat* bildeten nach dem Zusammendrücken in ihrer Masse gleichartige, durchscheinende harte Blöcke. Pappel*holz*sägemehl bildete ebenfalls einen Block von gröſserer Härte als das ursprüngliche Holz, aber schieferähnlich und leichter trennbar senkrecht zur Richtung des Drucks. Trockenes Kreidepulver lieferte eine zerbrechliche zusammenhängende Masse, mit der man schreiben konnte. Spring hebt die geologische und die technische Bedeutung des beobachteten Verhaltens hervor.

Thermochemische Untersuchungen.

J. P. Joule (4) hat das *mechanische Aequivalent der Wärme* durch gröſsere Genauigkeit Seiner (5) Versuche über Reibung an Wasser nach einer kurzen Notiz jetzt gefunden zu 772,55 foot-pounds, bezogen auf die Seehöhe in der Breite von Green-

(1) Arch. néerland. **13**, 1 bis 34. — (2) Phil. Mag. [5] **6**, 281. — (3) Bull. de l'Acad. royale de Belgique [2] **45**, no 6, juin 1878. — (4) Lond. R. Soc. Proc. **27**, 38. — (5) JB. f. 1850, 36.

wich, wenn als Wärmeeinheit diejenige Wärme genommen wird, welche 1 pound im Vacuum gewogenes Wasser von 60° auf 61° bringt.

J. Loschmidt (1) setzt Seine (2) Erörterungen bezüglich des *Wärmegleichgewichts* eines Systems von Körpern mit Rücksicht auf die Schwerkraft fort.

L. Boltzmann (3) hat in einer Abhandlung über die Beziehung zwischen dem zweiten Hauptsatze der *mechanischen Wärmetheorie* und der *Wahrscheinlichkeitsrechnung*, respective den Sätzen über Wärmegleichgewicht, das Problem, die Wahrscheinlichkeit eines gewissen Zustandes eines Körpers zu finden und dessen Beziehung zum zweiten Hauptsatze eingehend discutirt. Dabei ist der Begriff „Zustand des Körpers" in der weitesten Bedeutung des Wortes aufzufassen. Es ist darunter der Inbegriff der Werthe aller jener Variabeln zu verstehen, durch welche die Position, Geschwindigkeitsgröfse und Geschwindigkeitsrichtung jedes Atoms des Körpers bestimmt wird. Derselbe (4) entwickelt noch einige neue auf dieses Problem bezügliche Sätze.

S. T. Preston (5) hat ein Verfahren angegeben, mittelst dessen man *durch Diffusion von Gasen mechanische Arbeit gewinnen* kann. Er denkt sich einen Cylinder, welcher durch einen beweglichen Stempel in zwei Abtheilungen getheilt wird. Der Stempel soll aus einem porösen Stoffe, wie etwa Pfeifenthon oder Graphit, bestehen. In den beiden Abtheilungen des Cylinders sollen sich zwei verschiedene Gase befinden, z. B. Sauerstoff und Wasserstoff. Wenn nun beide Gase anfangs gleichen Druck haben, so dringt der Wasserstoff durch den porösen Stempel schneller hindurch als der Sauerstoff. Dadurch entsteht eine Druckverminderung an der Wasserstoffseite und eine Druckvermehrung an der Sauerstoffseite, so dafs der Stempel mit einer gewissen

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **76**, 209 bis 220. — (2) JB. f. 1876, 63. — (3) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **76**, 373; im Ausz. Phil. Mag. [5] **6**, 236. — (4) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **78**, 1 bis 46. — (5) Nature, Nov. 8, 1877, p. 31 and Jan. 10, 1878, p. 202.

Kraft in Bewegung gesetzt und eine mechanische Arbeit geleistet werden kann, welche sich äufserlich nutzbar machen läfst. Zugleich wird bei der Bewegung des Stempels das Gas an der Seite, wo es sich ausdehnt, kälter und an der Seite, wo es zusammengedrückt wird, wärmer; somit geht Wärme aus einem kälteren in einen wärmeren Körper über. Diese beiden Umstände nun hatte Preston als dem zweiten Hauptsatze der mechanischen Wärmetheorie widersprechend betrachtet. — Dem gegenüber hat nun R. Clausius (1) darauf hingewiesen, dafs nur dann ein Widerspruch mit dem zweiten Hauptsatze der mechanischen Wärmetheorie bestehen würde, wenn die Verwandlung von Wärme in Arbeit und der Wärmeübergang aus dem kälteren in den wärmeren Körper so stattgefunden hätte, dafs dabei der veränderliche Stoff am Schlusse der Operation sich wieder in seinem ursprünglichen Zustande befände und dafs man es daher mit einem Kreisprocesse zu thun hätte. Die beiden Gase aber sind am Anfange ungemischt und am Schlusse gemischt. Da die Gase durch die Molekularbewegung, welche wir Wärme nennen, sich um so schneller zu mischen suchen, je höher die Temperatur ist, so hat man es hier mit einer Wirkung der Wärme zu thun, welche der Ausdehnung eines Gases durch die Wärme zu vergleichen ist, und man hat daher den gemischten Gasen eine gröfsere Disgregation zuzuschreiben als den ungemischten. Da nun die Vermehrung der Disgregation eine positive Verwandlung ist, so kann sie die Verwandlung aus Wärme in Arbeit und den Uebergang von Wärme aus einem kälteren in einen wärmeren Körper, welche beide negative Verwandlungen sind, compensiren. — Hiernach stimmt Preston (2) der Auffassung von Clausius zu.

C. Puschl (3) giebt die Grundzüge einer *aktinischen Wärmetheorie*. Die kinetische Theorie nehme auf die feststehende Thatsache keine Rücksicht, dafs ein warmer Körper nicht blofs

(1) Ann. Phys. [2] **4**, 341; Phil. Mag. [5] **6**, 237. — (2) Nature, May 23, 1878, p. 92; Phil. Mag. [5] **6**, 400. — (3) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **77**, 471 bis 500.

durch Berührung mit kälteren Körpern, sondern auch durch Ausstrahlung mit beträchtlicher Geschwindigkeit Wärme verlieren könne; sie sei durchaus unvermögend, eine rasche Vernichtung oder Erzeugung von Atomgeschwindigkeiten durch bloſse Erzeugung oder Vernichtung von Aetherwellen irgendwie verständlich zu machen und versuche es auch nicht. Nach der von Puschl angeregten aktinischen Theorie dagegen besteht ein wesentlicher Theil von der Wärme jedes Körpers in strahlender, zwischen seinen Atomen diffundirter Wärme, somit in lebendiger Kraft des dazwischen vorhandenen Aethers. Durch die so angesammelte Strahlenmenge in intensivste Vibration versetzt, übt dieses Medium auf die in ihm schwebenden Atome durch die bezüglichen Bestrahlungsdifferenzen, d. h. durch die auf entgegengesetzten Seiten der einander bestrahlenden opaken Atome durchschnittlich obwaltende und mit deren Stellungen wechselnde Ungleichheit seiner Elasticitätskräfte, verhältniſsgemäſs intensive bewegende Kräfte aus, durch welche dieselben je nach ihren momentanen Stellungen abwechselnd verzögert und beschleunigt, also ihre lebendigen Kräfte in dem entsprechenden Betrage auf Erzeugung von Aetherwellen verwendet und unter Verbrauch von solchen wieder ersetzt werden. Die auf solche Weise durch seine Strahlenwärme in Gang erhaltene Bewegung der Atome eines Körpers begründet zugleich durch ihre Fortpflanzung in dessen Masse sein thermisches Leitungsvermögen, auf welches die Diffusion der Strahlenwärme, wegen der auch die enorme Concentration derselben bedingenden auſserordentlichen Kleinheit ihrer mittleren Weglänge nur sehr langsam vor sich gehend, für gewöhnlich keinen erkennbaren Einfluſs zu haben scheint. Abgesehen von der Bewegung, welche nach dem Gesagten die Atome als Ganze besitzen, kann die nur annäherungsweise als absolut starr zu betrachtende Substanz derselben sich bei den obwaltenden Störungen in einem gewissen Erregungszustande befinden und dadurch ihrerseits minimale, durch Diffusion zwischen den Atomen sich ansammelnde Aetherwellen erregen, deren spectrale Zusammensetzung

für die innere Structur der Atome charakteristisch und mit ihr veränderlich ist.

E. J. Mills (1) giebt einige Notizen über die allgemeinen Aenderungen des *Nullpunkts der Thermometer* durch Erhöhung der Temperatur und des Drucks, neben welchen aber jedes einzelne Thermometer noch seine besonderen Eigenthümlichkeiten zeige. Zur Erreichung einer gröfseren Zahl *fester Temperaturpunkte* empfiehlt er die Bestimmung der Schmelzpunkte sehr reiner Substanzen.

J. M. Crafts (2) beschreibt und veranschaulicht durch Abbildungen eine neue Form des *Luftthermometers,* insbesondere zur *Bestimmung hoher Siedepunkte,* von welchen Er folgende beobachtet hat :

Substanz	Siedepunkt		Bemerkungen
Reines Anthracen	755 mm	14 bis 15° unter d. Siedep. d. Quecks.	
Anthrachinon . .	758,5	17,2 bis 18° über „ „ „ „	—
Phtalsäurephenon $H_4C_6(COC_6H_5)_2$	—	17 bis 21° unter „ „ „ „	zersetzt sich
Diphenylendisulfid $(C_6H_4)_2S_2$ . .	765	8 bis 9° über „ „ „ „	Schmelsp. 154° corr.
Tetraphenylmethan $C(C_6H_5)_4$ . .	754	2 bis 1° unter „ „ „ „	—

Edison (3) beschreibt unter dem Namen *Mikrotasimeter* eine äufserst empfindliche Vorrichtung, um sehr kleine Unterschiede der Temperatur oder des Feuchtigkeitsgrads in Folge der dadurch bewirkten Ausdehnung oder Zusammenziehung zu messen.

F. Fischer (4) hat die Aufführung von *Pyrometern* fortgesetzt (5).

A. Crova (6) *mifst hohe Temperaturen* durch die spectrometrische Analyse des von den glühenden Körpern ausgesandten Lichts. Nimmt man als fixirte Strahlen diejenigen von der

(1) Phil. Mag. [5] **6**, 62. — (2) Ann. chim. phys. [5] **14**, 409 bis 426. — (3) Compt. rend. **87**, 269; Chem. News **38**, 56; Dingl. pol. J. **229**, 266. — (4) Dingl. pol. J. **230**, 319 bis 325; im Ausz. Chem. Centr. 1879, 1. — (5) JB. f. 1877, 92. — (6) Compt. rend. **87**, 979.

Wellenlänge 676 und 523, so ergeben sich nach diesem willkürlichen Maſsstab folgende optische Grade verschiedener leuchtender Quellen :

In der Rothgluth einer Gaslampe erhitztes Platinblech	524
In der Rothweiſsgluth eines Gaslöthrohrs erhitztes Platinblech	810
Moderateurlampe mit Rapsöl	1000
Stearinkerze	1162
Leuchtgas bei Argand-Brenner	1373
Licht von Sauerstoff und Leuchtgas auf Kalk	1806
Elektrisches Licht von 60 Bunsen-Elementen	3060
Sonnenlicht	4049.

Dieses neue Verfahren gestattet die Messung von Temperaturen über diejenigen hinaus, welche das Luftthermometer zu erkennen gestattet und welche nicht über die Erweichungstemperatur des Porcellans hinausgehen. Dasselbe gestattet ferner die Temperaturmessung in der Entfernung, wie namentlich bei der Sonne und den Sternen.

L. Cresti (1) beschreibt einen *Thermoregulator* für Luftbäder. Ein gröſserer gläserner Hohlkörper, welcher in das Luftbad eingeschoben wird, dient als empfindliches Luftthermometer und regulirt auſserhalb des Luftbades eine Vorrichtung für Gaszufluſs.

G. L. Andreae (2) beschreibt einen empfindlichen einfachen *Temperaturregulator.*

A. Ritter (3) erörtert die Temperaturfläche der feuchten Luft und der Kohlensäure (4).

Derselbe (5) giebt die Zeichnungen zweier Modelle der Temperaturfläche des Wassers.

M. Levy (6) sucht als allgemeines *Ausdehnungsgesetz* zu beweisen, daſs beim Erwärmen eines beliebigen Körpers unter constantem Volum der Druck auf die unbeweglichen Wände

(1) Ber. 1878, 2030 (Corresp.) aus Gazz. chim. ital. **8**, 292. — (2) Ann. Phys. [2] **4**, 614 bis 615. — (3) Ann. Phys. [2] **4**, 432 bis 435, 550 bis 554. — (4) Vgl. JB. f. 1877, 31. — (5) Ann. Phys. [2] **3**, 614. — (6) Compt. rend. **87**, 449, 488, 554, 649, 676, 826; Phil. Mag. [5] **6**, 397, 466.

des einschliefsenden Gefäfses nur durchaus streng proportional der Temperatur sein könne. — Dagegen erheben Einwände: H. F. Weber (1), L. Boltzmann (2), R. Clausius (3), Massieu (4), de Saint-Venant (5) unter Bezugnahme auf frühere eigene (6) Entwicklungen.

Nach H. F. Wiebe (7) scheint die absolute *Ausdehnung der starren Elemente* eine periodische Function des Atomgewichts zu sein.

Carnelly (8) hat eine Zunahme des *Ausdehnungscoëfficienten der Elemente* mit abnehmendem Schmelzpunkt beobachtet bei 26 von 31 untersuchten; die fünf Ausnahmen bildeten Arsen, Antimon, Wismuth, Tellur und Zinn.

C. Vincent und Delachanal (9) haben die *Dichte und Ausdehnung des flüssigen Methylchlorids* bestimmt:

Temperatur	Relatives Volum	Dichte
— 23,7°	0,96216	0,99145
0	1,00000	0,95231
13,4	1,02657	0,92880
17,9	1,03616	0,91969
23,8	1,04862	0,90875
30,2	1,06317	0,89638
39,0	1,08470	0,87886.

Nach den Beobachtungen bei 13,4°, 23,8° und 39° bestimmen sich die Ausdehnungscoëfficienten nach der Formel $V_t = V_0 (1 + \alpha t + \beta t^2 + \gamma t^3)$ zu $\alpha = 0{,}00193929$; $\beta = 0{,}00000183121$; $\gamma = 0{,}000000105916$.

M. Avenarius (10) drückt das Gesetz der Abhängigkeit des *Volums einer Flüssigkeit* von der Temperatur aus durch die Gleichung $v = a + b \log (t_0 - t)$, wenn unter a und b Constanten und unter t_0 die kritische Temperatur der untersuchten Flüssigkeit verstanden wird. Angestellte Versuche er-

(1) Compt. rend. **87**, 517. — (2) Compt. rend. **87**, 593, 773. — (3) Compt. rend. **87**, 718. — (4) Compt. rend. **87**, 731. — (5) Compt. rend. **87**, 713. (6) JB. f. 1856, 61. — (7) Ber. 1878, 611. — (8) Chem. News **38**, 261. — (9) Compt. rend. **87**, 987. — (10) N. Petersb. Acad. Bull. **24**, 525 bis 533.

gaben für *Aether* $v = 234,75 - 58,98 \log (192,6 - t)$ bei constantem Druck und $v = 245,09 - 63,28 \log (192,6 - t)$ unter dem veränderlichen Druck seiner eigenen Dämpfe in zugeschmolzenen Glasröhren.

Fr. Wächter (1) berechnet die *Geschwindigkeit der Moleküle* und hiernach unter Mitbenutzung anderer beobachteter Wärmeconstanten verschiedener Substanzen die *spec. Wärme* im festen und flüssigen Zustande, die Schmelz- und Verdampfungswärme. Es möchten aber sowohl gegen die zu Grunde gelegten Anschauungen wie auch gegen die Art der Ausführung schwer wiegende Bedenken sich erheben.

Phillips (2) beweist durch eine mathematische Ableitung, daſs die beiden *specifischen Wärmen* und die Massieu'sche (3) charakteristische Function eines Körpers sich allgemein berechnen lassen, wenn für ihn die Relation zwischen dem specifischen Volum v, der absoluten Temperatur T und dem Druck p gegeben und die specifische Wärme bei constantem Druck oder diejenige bei constantem Volum für eine einzige beliebige Zustandsänderung beobachtet ist. M. Levy (4) erinnert daran, daſs Er (5) dasselbe auf anderem Wege bereits gezeigt hat.

L. F. Nilson und O. Pettersson (6) bestimmten die *spec. Wärme des Berylliums* mittelst des Bunsen'schen (7) Eiscalorimeters zu 0,4079. Daher ist das *Atomgewicht* Be = 13,8, nachdem Awdejew (8) und später Weeren (9) 4,6 Gew.-Thl. Beryllium äquivalent 1 Gew.-Thl. Wasserstoff gefunden haben, und das Atomgewicht 3 . 4,6 = 13,8 die *Atomwärme* 5,63 ergiebt, welche derjenigen des Aluminiums (5,53 und 5,87) nahe kommt. Hiernach würde die Beryllerde Be_2O_3 wie die Thonerde zu den Sesquioxyden gehören. — B. Brauner (10) hebt

(1) Ann. Chem. **191**, 309; im Ausz. Chem. Centr. 1878, 345. Berichtigung Ann. Chem. **192**, 256. — (2) Compt. rend. **86**, 1290, 1351; im Ausz. Ann. Phys. Beibl. **2**, 588. — (3) JB. f. 1870, 111. — (4) Compt. rend. **86**, 1391. — (5) JB. f. 1877, 87. — (6) Ber. 1878, 381; Compt. rend. **86**, 823; Ann. chim. phys. [5] **14**, 426; ausführlich Ann. Phys. [2] **4**, 554 bis 585. — (7) JB. f. 1870, 80. — (8) Pogg. Ann. 1842, **56**, 101. — (9) JB. f. 1854, 338. — (10) Ber. 1878, 872.

hervor, dafs Be = 13,8 sich nicht in das periodische System von D. Mendelejeff (1) und von L. Meyer (2) einreihen lasse und hält es nicht für unwahrscheinlich, dafs ebenso, wie den Elementen B = 11 und C = 12 bei niederer Temperatur Atomwärmen bis zu 2,5 und 1,7, oder zwischen 0° und 100° von 3,1 und 2,5 statt 6,5 zukommen, auch das ihnen nahe stehende Beryllium, Be = 9,2, eine Atomwärme von nur 3,8 besitzen wird. — Auch Lothar Meyer (3) selbst hatte kurz vorher dieses die systematische Classification der Elemente und ein weiteres die Atomwärme des Sauerstoffs betreffendes Bedenken gegen die Anerkennung von Be = 13,8 geltend gemacht und zur Lösung der Zweifel eine neue Bestimmung des Aequivalentgewichts des Berylliums gewünscht. — Nilson und Pettersson (4) halten die oben erwähnten Aequivalentgewichtsbestimmungen und Ihre Ergebnisse für sicher, erläutern Ihr Versuchsverfahren und heben die Schwächen desjenigen von Reynolds (5) hervor.

Berthelot (6) hat die *spec. Wärmen* und die *Schmelzwärme* des *Galliums* bestimmt. Das Gallium schmilzt bei 30°, kann aber bis nahe 0° überschmolzen erhalten werden. Zwei Versuche, zwischen 119 und 13° und zwischen 106 und 12,5°, gaben als spec. Wärme des *flüssigen* Galliums 0,0802. Diejenige des *festen* Galliums wurde zwischen 23 und 12° gefunden zu 0,079. Demnach ist die *Atomwärme* des festen Galliums 5,52, wenn man nach den neuerlichen Bestimmungen von Lecoq de Boisbaudran (7) das Atomgewicht zu 69,9 setzt. Berthelot macht auf die Identität der spec. Wärmen des flüssigen und des festen Galliums in der Nähe der nämlichen Temperatur aufmerksam. Das Quecksilber biete die gleiche Besonderheit : 0,0319 zwischen — 40° und — 78° und 0,0333 zwischen 0 und 100° (Regnault); ebenso das Blei nach Person

(1) JB. f. 1869, 9. — (2) JB. f. 1870, 9. — (3) Ber. 1878, 576. — (4) Ber. 1878, 906. — (5) JB. f. 1877, 95. — (6) Compt. rend. **86**, 786 Ann. chim. phys. [5] **15**, 242; Phil. Mag. [5] **7**, 75. — (7) Dieser Ber. bei Gallium.

0,032 bei gewöhnlicher Temperatur und 0,040 zwischen 350 und 400°; desgleichen das Zinn 0,056 in der Kälte und 0,063 gegen 300°; das Wismuth 0,031 in der Kälte und 0,036 gegen 320°. Sonach dürfe man annehmen, dafs die spec. Wärmen für den flüssigen und den festen Zustand aller dieser Metalle bei der nämlichen Temperatur sehr nahe liegende Werthe besitzen. — Die *Schmelzwärme des Galliums* wurde bei 13° zu + 19,11 cal gefunden durch Einwerfen einiger Krystalle in überschmolzenes Gallium, wodurch das Metall rasch und vollständig krystallisirt.

J. Violle (1) hat die *spec. Wärme* und die *Schmelzwärme* des *Palladiums* bestimmt. Aus 14 bis zu 1265° reichenden Beobachtungswerthen ergab sich die spec. Wärme zwischen 0° und t° zu $c_0^t = 0{,}0582 + 0{,}000010\,t$ und die spec. Wärme bei t° zu $\gamma_t = 0{,}0582 + 0{,}000020\,t$; letztere Formel giebt $\gamma_0 = 0{,}0582$, $\gamma_{500} = 0{,}0682$; $\gamma_{1000} = 0{,}0782$; $\gamma_{1300} = 0{,}0842$. Der *Schmelzpunkt* wurde zu 1500° gefunden. Die gesammte, von 0° an gerechnete *Schmelzwärme* von 1 g Metall betrug 146,1 cal; hieraus ergiebt sich durch Abzug von 109,8 cal, welche für die Erwärmung bis 1500° nöthig sind, die *latente Schmelzwärme* des Palladiums zu 36,3 cal.

E. Lecher (2) hat die *Wärmecapacität der Mischungen aus Methylalkohol und Wasser* untersucht, um zu erfahren, ob die von Schüller (3) beobachtete Eigenthümlichkeit, dafs die Wärmecapacität eines Gemisches von ungefähr 80 Thl. Wasser mit 20 Thl. Aethylalkohol gröfser als 1 sei, auch anderen Alkoholgemischen zukomme. Die zur Untersuchung der Wärmecapacität angewandte Methode war im Wesentlichen mit der von Pfaundler (4) beschriebenen übereinstimmend, nur wurde mit nur einem Calorimeter und einer Spirale gearbeitet und ersteres nach einander mit dem Alkohol und reinem Wasser gefüllt und durch den Strom erwärmt. Letzterer wurde jedesmal unterbrochen, sobald an einem miteingeschalteten Wasservoltameter

(1) Compt. rend. **87**, 981. — (2) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **76**, 937 bis 945. — (3) JB. f. 1870, 90. — (4) JB. f. 1869, 98.

die Entwickelung von 30 ccm Gas beobachtet wurde, wodurch die Gleichheit der jedesmal zugeführten Wärmemengen erreicht war. Die eingeklammerten Zahlen der nachstehenden Tabelle sind nach der Mischungsmethode gefunden worden. Die Wärmecapacität des Wassers für die Temperaturen zwischen 0° und 15° ist = 1 gesetzt.

Procentgehalt an Methylalkohol	Wärmecapacität
0 (reines Wasser)	1,000
12,32	1,073
20,42	1,073
(25,60)	(1,019)
(27,90)	(0,957)
30,51	0,980
36,62	0,918
42,64	0,879
51,64	0,826
63,43	0,781
91,14	0,647
100,00 } reiner Methylalkohol	0,622
(100,00) } reiner Methylalkohol	(0,618).

Ganz andere Zahlenwerthe stellt Dupré (1) auf. Dieser giebt aber für Seinen Methylalkohol den Siedepunkt 58,6° bei 757 mm an, während Lechner an dem von Ihm untersuchten und von C. A. F. Kahlbaum bezogenen Methylalkohol den Siedepunkt 64,3° bei 760 mm beobachtete, welcher mit den gewöhnlich angegebenen — Kopp : 66,6°, 66,3°, 65,8°, 65,3°; Kan 60,6° — ziemlich übereinstimmt.

A. Wüllner (2) hat für eine Anzahl von Gasen das *Verhältnifs k der beiden specifischen Wärmen*, derjenigen bei constantem Druck zu derjenigen bei constantem Volum, bei 0° und 100° bestimmt. Zur Messung wurde die Schallgewindigkeit in den verschiedenen Gasen bei den beiden Temperaturen beobachtet nach dem Verfahren von Kundt (3) durch Erzeugung

(1) JB. f. 1872, 55. — (2) Ann. Phys. [2] 4, 321 bis 341. — (3) JB. f. 1873, 7.

der Staubfiguren in einer mit den verschiedenen Gasen gefüllten Röhre und Messung der Länge der stehenden Wellen.

Gas.	Temperatur.	Verhältnifs der beiden specifischen Wärmen.	Beobachter.
Trockene Luft	100°	$k_{100} = 1,40289$	Wüllner
"	0°	$k_0 = 1,40526$	"
"	18°	$k_{18} = 1,4053$	Röntgen (1)
Trockenes Kohlenoxyd	100°	$k_{100} = 1,39465$	Wüllner
"	0°	$k_0 = 1,40320$	"
Kohlensäure	100°	$k_{100} = 1,28212$	"
"	0°	$k_0 = 1,31131$	"
"	19°	$k_{19} = 1,3052$	Röntgen (1)
Stickoxydul	100°	$k_{100} = 1,27238$	Wüllner
"	0°	$k_0 = 1,3106$	"
Aethylen	100°	$k_{100} = 1,1870$	"
"	0°	$k_0 = 1,24548$	"
Ammoniak	100°	$k_{100} = 1,2770$	"
"	0°	$k_0 = 1,3172$	"

Die Versuche zeigen, dafs das Verhältnifs der beiden specifischen Wärmen, wie es vorauszusehen war, sich mit der Temperatur ändert. Für die Gase, welche eine mit der Temperatur sich nicht ändernde specifische Wärme bei constantem Drucke haben, ist die Aenderung etwa von derselben Ordnung wie die Aenderung der Abweichung der Gase vom Mariotte'schen Gesetze. Dem entspricht auch, dafs die Aenderung bei dem Kohlenoxyd ein wenig gröfser ist als bei der Luft. Bei den Gasen, deren specifische Wärme mit der Temperatur sich ändert, ändert sich das Verhältnifs der specifischen Wärmen in höherem Grade, und zwar annähernd so, dafs die Differenz der specifischen Wärmen bei 0 und 100° constant ist. Die ganze Zunahme der specifischen Wärme mit wachsender Temperatur kommt also auf die specifische Wärme bei constantem Volum, also auf die Arbeit im Molekül. — Wüllner wurde zu den vorbesprochenen Versuchen veranlafst, um zu untersuchen, ob nicht die Unterschiede zwischen den theoretischen und experimentellen Werthen

(1) JB. f. 1873, 56.

der *Wärmeleitung der Gase* ihren Grund darin haben, dafs man unvergleichbare Werthe zusammengestellt habe. Für die Werthe der Wärmeleitungsfähigkeit der Gase hat O. E. Meyer aus der dynamischen Gastheorie zuletzt den Ausdruck abgeleitet $K = 1{,}53 \, . \, \eta \, . \, c$, worin η den Reibungscoëfficienten und c die specifische Wärme des Gases bei constantem Volum bedeutet. Für alle diejenigen Gase, bei denen sich der Reibungscoëfficient und die specifische Wärme stark mit der Temperatur ändern, kann deshalb eine Uebereinstimmung zwischen Theorie und Erfahrung nicht vorhanden sein. Die Aenderung der Reibungscoëfficienten ist von v. Obermayer (1) für eine grofse Anzahl von Gasen bestimmt worden. Ebenso hat E. Wiedemann (2) die Abhängigkeit der specifischen Wärme bei constantem Druck von der Temperatur für eine Anzahl von Gasen bestimmt. Um die Vergleichung der experimentell gefundenen Werthe für die Wärmeleitung mit der Theorie durchzuführen, bedurfte es demnach für diese Gase nur noch der von Wüllner durchgeführten Untersuchung, ob und wie sich das Verhältnifs der beiden specifischen Wärmen mit der Temperatur ändert. In Folgendem sind zunächst die Reibungscoëfficienten und die specifischen Wärmen bei constantem Volum für 0° und für 100° zusammengestellt :

Gas	η_0	η_{100}	c_0	c_{100}
Luft	0,0001678	0,0002136	0,16902	0,16930
Kohlenoxyd	1625	2047	0,17289	0,17395
Kohlensäure	1383	1859	0,14886	0,16730 (Regnault)
Stickoxydul	1353	1815	0,15130	0,17384
Aethylen	922	1244	0,27007	0,35366
Ammoniak	—	—	0,38026	0,41635.

Nachfolgende Tabelle stellt für die Wärmeleitungsfähigkeit die nach der Formel von O. E. Meyer berechneten Werthe mit den aus den Beobachtungen von Winkelmann (3) sich ergebenden zusammen :

(1) JB. f. 1876, 44. — (2) JB. f. 1876, 66; f. 1877, 94. — (3) JB. f. 1876, 78; f. 1877, 98.

Gase	Leitungsfähigkeit bei 0°, K_0 berechnet	Leitungsfähigkeit bei 0°, K_0 beobachtet	bei 100°, K_{100} berechnet	bei 100°, K_{100} beobachtet	$\frac{K_{100}}{K_0}$ berechnet	$\frac{K_{100}}{K_0}$ beobachtet
Luft	0,0000434	0,0000513	0,0000553	0,0000653	1,2747	1,2770
Kohlenoxyd	430	499	545	—	1,2674	—
Kohlensäure	315	305	476	466	1,5106	1,5300
Stickoxydul	313	350	483	506	1,5413	1,4468
Aethylen	381	395	673	636	1,7668	1,6110
Ammoniak	—	458	—	709	—	1,5475

Die Uebereinstimmung zwischen den berechneten und den beobachteten Werthen ist gerade bei den mehratomigen Gasen, für welche die nöthigen Beobachtungen vorliegen, eine so vortreffliche, wie es bei vorausgesetzter voller Gültigkeit der Theorie nur erwartet werden kann. Die gröfste Abweichung ist bei Luft vorhanden. Dieselbe wird indefs beträchtlich kleiner, wenn man nach O. E. Meyer (1) den Werth des Reibungscoëfficienten $\eta_0 = 0{,}00018$ setzt. Dann wird die berechnete Wärmeleitungsfähigkeit 0,0000469, mit der dann der von Kundt und Warburg (2) gefundene Werth für die Leitungsfähigkeit sehr nahe übereinstimmt.

S. R. W Coppinger (3) hat in der Discovery Bay Versuche bezüglich der *Wärmeleitung des Eises* ausgeführt, indem Er möglichst nahe den Vorschlägen folgte, welche Tyndall (4) gemacht hat. Derselbe theilt die Temperaturerhöhungen mit, welche bei äufseren Lufttemperaturen von —55 bis —34° Stangen von Seeeis und Frischwassereis in verschiedenen Abständen von der Wärmequelle nach bestimmten Zeitintervallen zeigten, ohne allgemeinere Schlüsse daraus zu ziehen.

J. Schuhmeister (5) hat das *Wärmeleitungsvermögen von Baumwolle, Schafwolle und Seide* untersucht. Die Baumwolle wurde unverarbeitet, ebenso die Schafwolle als gewaschene Merinowolle und die Seide als Coconfaden genommen. Die

(1) JB. f. 1873, 16. — (2) JB. f. 1875, 55. — (3) Lond. R. Soc. Proc. **27**, 183 bis 189. — (4) Scientific Instructions for the Arctic Expedition p. 34. — (5) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.), **76**, 283 bis 302.

Stoffe wurden zerzupft in den Zwischenraum zwischen dem Luftthermometer und dem äufseren Cylinder des Stefan-schen (1) Wärmeleitungsapparats gebracht und dann genau in derselben Weise verfahren, wie bei den Versuchen mit Gasen. Es ergaben sich im Mittel folgende, auf Luft = 1 bezogene Näherungswerthe :

Luft	= 1
Baumwolle	= 37
Schafwolle	= 12
Seide	= 11.

E. Lefs (2) hat die *Wärmeleitungsfähigkeit der Gesteine und Hölzer* untersucht. Die nachstehenden Versuchswerthe beziehen sich auf das Wärmeleitungsvermögen des Marmors aus den Pyrenäen = 1000 :

	Spec. Gew.	Wärmeleitungs-vermögen
Marmor aus den Pyrenäen	2,616	1000
Sächsischer albithaltiger Granit	2,629	804
Cararischer Marmor	2,668	769
Marmor aus Italien	2,682	763
Basalt von Oberstein an der Nahe . . .	2,712	726
Seeberger feinkörniger Sandstein	2,130	721
Granit vom Thüringer Wald	2,545	713
Sandstein der Kreideformation Strehlen . .	2,324	701
Rother Gneifs von Tharandt	2,540	696
Nephelinbasalt von Mitterteich	2,853	690
Serpentin aus dem sächsischen Erzgebirge .	2,418	676
Tafelschiefer von Carlsbaden	2,731	537
Sandstein von Postelwitz	1,997	487
Thonschiefer aus dem Schwarzathal . . .	2,685	469
Gemeiner Thon	2,003	275
Ahornholz, parallel der Faser	0,634	192
Eichenholz, " " "	0,621	161
Buchsbaumholz, parallel der Faser	0,790	135
Eichenholz, senkrecht zur Faser, parallel den Jahresringen	0,568	86

(1) JB. f. 1872, 43; f. 1875, 55. — (2) Ann. [illegible] 8, 517; im Ausz. Dingl. pol. J. [illegible], 377

	Spec. Gew.	Wärmeleitungs-vermögen.
Ahornholz, senkrecht zur Faser, parallel den Jahresringen	0,607	85
Eichenholz, senkrecht zur Faser und zu den Jahresringen	0,571	75.

O. J. Lodge (1) schlägt zur Untersuchung der *Wärmeleitungsfähigkeit von Krystallen* und anderen seltenen Substanzen vor, dieselben in Scheiben oder kurzen Stäben mit glatten Flächen zwischen zwei Stäbe von genau dem gleichen Querschnitt aus Kupfer oder Eisen zu pressen, deren Leitungsfähigkeit bekannt ist, indem zur Herstellung besserer Berührung dünne Stanniolscheiben zwischen die berührenden Flächen gelegt werden, und die Temperaturcurven in jedem der beiden Metallstäbe nach Eintritt des stationären Zustandes zu beobachten, wenn der eine Metallstab am freien Ende erwärmt, der andere abgekühlt wird. Lodge entwickelt die einschlägigen Berechnungen.

E. Ayrton und J. Perry (2) haben die *Wärmeleitung* in einer Kugel von *Stein* untersucht und die Ergebnisse durch Curven dargestellt.

H. Tomlinson (3) theilt vorläufige Beobachtungen mit über die Aenderung der *Wärmeleitungsfähigkeit des Eisens und Stahls durch Magnetisirung.*

Villari (4) kam bezüglich des *Wärmeausstrahlungsvermögens* einiger Körper zu folgenden Ergebnissen. Jeder Körper hat bei einer gewissen Dicke ein gröſstes Ausstrahlungsvermögen. Diese Dicke ändert sich mit der Substanz, sie beträgt 3,45 mm für gepulvertes Steinsalz und 0,03 mm für Tusche. Sie ändert sich auch mit der Art der Schichtung der Materie; sie beträgt bei direct abgesetztem Ruſs 0,200 mm, bei vorher mit Schwefelkohlenstoff gewaschenem 0,069 mm. Bei den Versuchen war das Thermoskop mit einer 0,2 mm dicken Ruſsschicht

(1) Phil. Mag. [5] **5**, 110 bis 117; im Ausz. Ann. Phys. Beibl. **2**, 652.— (2) Phil. Mag. [5] **5**, 241 bis 267. — (3) Lond. R. Soc. Proc. **27**, 109 bis 118; im Ausz. Ann. Phys. Beibl, **2**, 291. — (4) Compt. rend. **87**, 43.

überzogen. Verschiedene Körper besitzen verschiedene Ausstrahlungsvermögen sowohl hinsichtlich der Wärmemenge als auch der Wärmefarbe. Die Unterschiede in beiden Richtungen wachsen und mindern sich gleichzeitig. Irgend welche Substanz hat nicht das Maximum der Durchstrahlbarkeit für die Strahlen, welche sie bei 100° aussendet.

F i z e a u (1) leitet die *Wellenlänge* der unsichtbaren *Wärmestrahlen*, welche das Sonnenspectrum jenseits der rothen Strahlen verlängern, ab aus einer Arbeit von F o u c a u l t über die Interferenz der Wärmestrahlen. Wenn in Milliontel Millimetern die Wellenlänge nach F r a u n h o f e r für das äuſserste Violett H 393 und für das Roth B 688 beträgt, so berechnet Er für die unsichtbaren Wärmestrahlen 1011, 1196, 1320, 1445; die letzte Zahl entspricht einem durch einen bemerkenswerthen Strahl eingenommenen Punkt; für einen entfernteren Punkt 1745; endlich für die Grenze der merklichen Wärme bei der Bildung des Spectrums vermittelst eines Flintglasprismas 1940.

B e r t h e l o t und J. T h o m s e n haben bei verschiedenen Gelegenheiten die *Genauigkeit thermochemischer Untersuchungen* beziehungsweise Ihrer eigenen Beobachtungen erörtert. So hatte B e r t h e l o t (2) in einer Anmerkung des Näheren darauf hingewiesen, daſs die bei thermochemischen Bestimmungen ins Spiel kommenden Verhältnisse zu verschiedenartig seien, als daſs man von denselben immer eine so minutiöse Genauigkeit erhoffen könne, wie solche T h o m s e n (3) Seinen eigenen Versuchen zuschreibe und auf welche hin Derselbe dreist die Arbeiten anderer Gelehrten verurtheile. Nunmehr hat J. T h o m s e n (4) die Lösungswärme solcher Salze wiederholt geprüft, die leicht rein darzustellen, wasserfrei, luftbeständig und so leicht löslich sind, daſs jede Schwierigkeit in der Erreichung eines genauen Resultats verschwindet und giebt folgende Zusammenstellung :

(1) Ann. chim. phys. [5] **15**, 394 bis 396. — (2) JB. f. 1873, 78, (1). — (3) JB. f. 1871, 99; f. 1870, 117. — (4) J. pr. Chem. [2] **17**, 167.

		KCl	$(NH_4)_2SO_4$	$NaNO_3$	KBr	PbN_2O_6
Thomsen	1873	— 4440	— 2370	— 5060	— 5080	— 7600 cal
	1877	— 4413	— 2368	— 5012	— 5066	— 7627
Berthelot		— 4190	— 2700	— 4660	— 5450	— 8220.

Hiernach seien in den von Berthelot gegebenen Werthen Irrthümer nachgewiesen von + 350 bis — 600 cal. Für das völlig *wasserfreie Natriumsulfat* Na_2SO_4, um welches es sich ursprünglich gehandelt hatte (1), findet Thomsen (2) jetzt die *Lösungswärme* + 460 cal für geschmolzenes, + 233 und + 175 für verwittertes, den letzten Werth für sehr lockeres Salz. Daſs der von Ihm (3) früher gefundene Werth — 60 cal zu niedrig ausgefallen ist, dürfte vielleicht darin begründet sein, daſs das Salz nicht völlig wasserfrei gewesen ist. Berthelot (4) ist eher geneigt, diese Verschiedenheit der Thomsen'schen neuen Werthe ungleicher Reinheit der Salze zuzuschreiben, wenn sie nicht aus einer irrthümlichen Temperaturschätzung herrühren, da ein Fehler von 0,01 oder 0,015° die beobachteten Abweichungen schon erklären würde. Thomsen (5) habe ferner bei dem Anschlag der constanten Zahlenwerthe, welche Derselbe bei der Untersuchung der Lösungswärme der Salze erkannt zu haben glaube, den Einfluſs der Anfangstemperatur vernachlässigt und auch schon früher bei der verschiedenen Verdünnung der Salpetersäure die Aenderung der Wärmecapacität theoretisch übersehen (6). Auſserdem weist Berthelot darauf hin, daſs bei den Thomsen'schen Versuchen die Endtemperatur meist keine wirklich beobachtete ist (7). Die Lösungswärme des Chlors habe Thomsen (8) auf das Doppelte ihres wahren Werthes geschätzt, auf 6000 cal statt 3000 für Cl_2 = 71 g, weil Er die zersetzende Wirkung des Chlors auf Wasser (8) verkannt habe. Die Bildungswärme der gelösten unterchlorigen Säure aus gasförmigem Chlor und Sauerstoff habe Thomsen (9) an-

(1) JB. f. 1873, 78. — (2) J. pr. Chem. [2] **17**, 168. — (3) JB. f. 1873, 67, 68. — (4) Ann. chim. phys. [5] **14**, 445 bis 452. — (5) J. pr. Chem. [2] **17**, 181. — (6) JB. f. 1873, 74. — (7) JB. f. 1869, 109. — (8) Ann. chim. phys. [5] **5**, 325; vgl. JB. f. 1873, 69. — (9) JB. f. 1873, 97; f. 1875, 90.

fänglich auf — 5900 cal geschätzt und nachher um ein Drittel verringert auf — 4300 cal (1), welchen Werth Berthelot nach Seinem, wie Er glaubt genaueren Verfahren der Wägung statt der volumetrischen Bestimmung des Chlors von neuem um ein Drittel auf nur — 2900 cal zurückführt. J. Thomsen (2) entgegnet. Er schliefst aus dem Umstand, dafs Berthelot stillschweigend über den starken Unterschied in den Lösungswärmen der obigen (S. 80) fünf Salze hingeht, dafs Letzterer Seinen Irrthum erkannt habe. Bezüglich der obigen (S. 80) Lösungswärmen des wasserfreien Natriumsulfats verwahrt Er sich dagegen, dafs die Ursache der Unterschiede in der Unreinheit Seiner Substanzen oder in einer ungenauen Schätzung der Temperatur zu suchen sei. Er zeigt, dafs früher Berthelot (3) die Neutralisationswärme als nur in geringem Grad von der Temperatur abhängig erachtet hatte. Nachdem Thomsen (4) aber den bedeutenden Einflufs der Temperatur auf die Wärmeentwickelung dargelegt hatte, habe Berthelot stets für diese grofse Aenderung das Wort geführt (5). Die von Thomsen (6) gegebenen Bildungswärmen der Oxyde des Stickstoffs und Verwerfung der früheren von Berthelot (7) habe Dieser (8) sofort kritisirt, aber nachher selbst (9) bestätigt gefunden. Einen anderen Vorwurf von Berthelot bezüglich der angeblichen Aenderung einer Zahl erweist Thomsen als gegenstandslos, hebt hervor, dafs Seine thermochemischen Untersuchungen ein selbstständiges Gebäude bilden, dessen einzelne Theile Er alle selbst herbeigeschafft habe, während bei Berthelot die Zahlenwerthe verschiedener Experimentatoren oft so vermischt seien, dafs der Antheil der Berthelot'schen Versuche an den berechneten Zahlenwerthen schwierig zu erkennen sei. Er überläfst es schliefs-

(1) JB. f. 1872, 65. — (2) Ber. 1878, 2183 bis 2188. — (3) Ann. chim. phys. 1873, 29, 455. — (4) JB. f. 1873, 64. — (5) Vgl. indefs bezüglich des ersten Ausdrucks der Gröfsenbeziehung des Einflusses der Temperatur auf die Wärmeentwickelung bei chemischen Vorgängen Berthelot, JB. f. 1865, 47 u. auch JB. f. 1873, 65. — (6) JB. f. 1872, 63. — (7) JB. f. 1870, 132. — (8) JB. f. 1872, 63. — (9) JB. f. 1874, 112.

lich der Zukunft, über Recht und Unrecht zu urtheilen. Vielleicht dürfte bezüglich dieses Streits über die *Genauigkeit thermochemischer Zahlenresultate* doch Berthelot (1) das Richtige getroffen haben, wenn Er Seine schon besprochene Mittheilung mit den Worten schliefst: Die gröfste Anzahl unserer (Thomsen's und Berthelot's) Beobachtungen stehen in sehr gutem Einklang. Aber es giebt einige, gewöhnlich leichte, Abweichungen, welche zugeschrieben werden dürften sei es der Verschiedenheit der Temperaturen und der Concentrationen, sei es dem Reinheitsgrad der Körper, sei es der Auffassung der Reactionen, sei es endlich den Beobachtungsfehlern auf der einen oder anderen Seite. Uebrigens sind diese Abweichungen in den meisten Fällen von geringem Belang. Bei dem gegenwärtigen Stande der Wissenschaft sind die Beobachtungswerthe mit dem ihnen zukommenden Genauigkeitsgrad ausreichend zur Erörterung fast aller Probleme der Molekularmechanik.

J. Thomsen (2) hat die *Lösungswärmen der Nitrate, Sulfate, Dithionate* und einiger anderer Salze mitgetheilt, im Anschlufs an die frühere Zusammenstellung der Lösungswärmen der Haloïdsalze (3). Die Versuchstemperatur entfernte sich nicht weit von 18⁰, wie bei allen Beobachtungen Thomsen's.

Radical.	Formel.	Wassermoleküle der Lösung.	Lösungswärme bei 18⁰.	Wassermoleküle im Salz nach der Analyse.
Kalium	KNO_3	200	— 8520	
	$KClO_3$	400	— 10040	
	$KBrO_3$	200	— 9760	
	K_2CO_3	400	+ 6490	
	K_2CO_3, $^1/_2$ H_2O	400	+ 4280	0,507 Mol.
	K_2CO_3, $^3/_2$ H_2O	400	— 380	1,550
	K_2SO_4	400	— 6380	
	$K_2S_2O_6$	500	— 13010	

(1) Ann. chim. phys. [5] **14**, 452. — (2) J. pr. Chem. [2] **17**, 165 bis 183; im Ausz. Ber. 1878, 1021. — (3) JB. f. 1877, 120.

Radical.	Formel.	Wasser-moleküle der Lösung	Lösungs-wärme bei 18°.	Wassermoleküle im Salz nach der Analyse.
Kalium	$K_2S_3O_6$	500	— 12460	
	$K_2S_4O_6$	500	— 13150	
	$K_2Cr_2O_7$	400	— 16700	
	$K_2Mn_2O_8$	1000	— 20790	
Natrium	$NaNO_3$	200	— 5030	
	Na_2CO_3	400	+ 5640	
	Na_2CO_3, H_2O	400	+ 2250	1,00 Mol.
	Na_2CO_3, 2 H_2O	400	— 70	
	Na_2CO_3, 10 H_2O	400	— 16160	10,03
	$Na_2S_2O_3$, 5 H_2O	400	— 11370	
	Na_2SO_4	400	+ 460	geschmolz. Salz
		400	+ 170	verwittertesSalz
	Na_2SO_4, H_2O	400	— 1900	
	Na_2SO_4, 10 H_2O	400	— 18760	10,00 Mol.
	Na_2HPO_4	400	+ 5640	
	Na_2HPO_4, 2 H_2O	400	— 390	
	Na_2HPO_4, 12 H_2O	400	— 22830	12,07
	$NaAmHPO_4$, 4 H_2O	800	— 10750	
	$Na_2S_2O_6$	400	— 5370	
	$Na_2S_2O_6$, 2 H_2O	400	— 11650	2,13
	$Na_4P_2O_7$	800	+ 11850	
	$Na_4P_2O_7$, 10 H_2O	800	— 11670	10,27
Lithium	$LiNO_3$	100	+ 300	
	Li_2SO_4	200	+ 6050	
	Li_2SO_4, H_2O	400	+ 3410	1,10
Baryum	$BaSO_4$	—	— 5580	
	BaN_2O_6	400	— 9400	
	$BaCl_2O_6$, H_2O	600	— 11240	
	BaS_2O_6, 2 H_2O	400	— 6930	2,00
	$Ba(PO_2H_2)_2$, H_2O	800	+ 290	
	$Ba(C_2H_5SO_4)_2$, 2 H_2O	800	— 4970	
Strontium	SrN_2O_6	400	— 4620	
	SrN_2O_6, 4 H_2O	400	— 12300	4,02
	SrS_2O_6, 4 H_2O	400	— 9250	4,16

Radical.	Formel.	Wassermoleküle der Lösung	Lösungswärme bei 18°.	Wassermoleküle im Salz nach der Analyse.
Calcium	CaN_2O_6	400	+ 3950	
	CaN_2O_6, 4 H_2O	400	— 7250	4,20 Mol.
	CaS_2O_6, 4 H_2O	400	— 7970	4,14
Magnesium	$MgSO_4$,	400	+ 20280	
	$MgSO_4$, H_2O	400	+ 13300	
	$MgSO_4$, 7 H_2O	400	— 3800	7,00
	MgN_2O_6, 6 H_2O	400	— 4220	6,06
	MgS_2O_6, 6 H_2O	400	— 2960	6,22
Zink	$ZnSO_4$	400	+ 18430	
	$ZnSO_4$, H_2O	400	+ 9950	
	$ZnSO_4$, 7 H_2O	400	— 4260	7,00
	ZnN_2O_6, 6 H_2O	400	— 5840	5,94
	ZnS_2O_6, 6 H_2O	400	— 2420	6,08
Cadmium	$CdSO_4$	400	+ 10740	
	$CdSO_4$, H_2O	400	+ 6050	
	$CdSO_4$, $^8/_3$ H_2O	400	+ 2660	2,66
	CdN_2O_6, H_2O	400	+ 4180	1,00
	CdN_2O_6, 4 H_2O	400	— 5040	4,19
Mangan	$MnSO_4$	400	+ 13790	
	$MnSO_4$, H_2O	400	+ 7820	
	$MnSO_4$, 5 H_2O	400	+ 40	5,02
	MnS_2O_6, 6 H_2O	400	— 1930	6,04
Eisen	$FeSO_4$, 7 H_2O	400	— 4510	
Kobalt	$CoSO_4$, 7 H_2O	800	— 3570	7,10
	CoN_2O_6, 6 H_2O	400	— 4960	6,08
Nickel	$NiSO_4$, 7 H_2O	800	— 4250	7,03
	NiN_2O_6, 6 H_2O	400	— 7470	5,93
	NiS_2O_6, 6 H_2O	400	— 2420	6,08
Kupfer	$CuSO_4$	400	+ 15800	
	$CuSO_4$, H_2O	400	+ 9320	
	$CuSO_4$, 5 H_2O	400	— 2750	5,00
	CuN_2O_6, 6 H_2O	400	— 10710	6,01
	CuS_2O_6, 5 H_2O	400	— 4870	5,00

Radical.	Formel.	Wasser-moleküle der Lösung.	Lösungs-wärme bei 18°.	Wassermoleküle im Salze nach der Analyse.
Blei	PbN_2O_6	400	— 7610	
	PbS_2O_6, 4 H_2O	400	— 8540	4,14 Mol.
Thallium	$TlNO_3$	300	— 9970	
	Tl_2SO_4	800	— 8280	
Silber	$AgNO_3$	200	— 5440	
	Ag_2SO_4	1400	— 4480	
	$Ag_2S_2O_6$, 2 H_2O	400	— 10360	2,38
Beryllium *)	$BeSO_4$, 2 H_2O	400	+ 1100	4,00
Yttrium	$Y_2(SO_4)_3$, 8 H_2O	1200	+ 10680	8,04
Didym	$Di_2(SO_4)_3$, 8 H_2O	1200	+ 6320	8,82
Cerium	$Ce_2(SO_4)_3$, 4,4 H_2O	1200	+ 16130	4,38
Ammon	NH_4NO_3	200	— 6320	
	$(NH_4)_2SO_4$	400	— 2370	

*) Be = 9,2.

Die Lösungswärme der ein Molekül Wasser enthaltenden Sulfate von Natrium, Magnesium, Mangan, Zink, Kupfer und Cadmium ist aus den entsprechenden Versuchsresultaten durch Interpolation berechnet, weil der Wassergehalt dieser Salze etwas von 1 Molekül differirt. Unter den Schlufsfolgerungen aus den Beobachtungswerthen stehen die schon früher für die Haloïdsalze aufgeführten beiden ersten Sätze (1) voran.

J. Thomsen (2) hat die *Lösungswärme von Salzen* in wasserfreiem Zustand und mit verschiedenem Gehalt an Krystallwasser bestimmt, um die *Constitution der wasserhaltigen Salze* kennen zu lernen. Die Wassermenge des Calorimeters, welche zur Lösung der Salze verwendet wurde, war so gewählt,

(1) JB. f. 1877, 122, 1) u. 2). — (2) J. pr. Chem. [2] **18**, 1 bis 63; im Ausz. Chem. Centr. 1878, 793, 809.

dafs die Lösungen desselben Salzes stets dieselbe Concentration erhielten, dafs nämlich die entstandenen Lösungen gewöhnlich 400 Mol. Wasser für je zwei Aequivalente Metall enthielten. Die Temperatur des Wassers und diejenige der zu lösenden Salze war etwa 18°. Der Unterschied $L_0 - L_n$ der Lösungswärmen des wasserfreien Salzes und des Salzes mit n Molekülen Krystallwasser ergiebt die Wärmeentwickelung bei der Aufnahme von n Molekülen Wasser und der Quotient $\frac{L_0 - L_n}{n}$ die mittlere Wärmeentwickelung bei der Aufnahme von 1 Molekül Wasser. Die Entwässerung der Salze geschah in einem gröfseren Trockenapparat, dessen Temperatur genau geregelt werden konnte. Um den Wassergehalt so nahe wie möglich einer ganzen Anzahl von Molekülen zu bringen, wurde ein bestimmtes Gewicht des Salzes abgewogen und das Entwässern unterbrochen, wenn der Gewichtsverlust sich dem gewünschten näherte. Der Wassergehalt wurde alsdann durch Analyse festgestellt. Aus den beobachteten Wärmeentwickelungen wurden auch solche für je eine ganze Anzahl von Wassermolekülen berechnet.

Salz	n	Lösungswärme
Pyrophosphorsaures Natron, $Na_4P_2O_7$, n H_2O	0	+ 11850
"	1,480	+ 8249
"	5,074	— 123
"	5,962	— 2139
"	10,00	— 11670
Phosphorsaures Natron, Na_2HPO_4, n H_2O	0	+ 5640
"	2	— 390
"	2,02	— 436
"	7,55	— 12870
"	9,98	— 18270
"	12	— 22830
Schwefelsaures Natron, Na_2SO_4, n H_2O	0	+ 460
"	0,83	— 1454
"	1	— 1900
"	1,10	— 2090
"	1,73	— 3236
"	2,35	— 4363
"	5,34	— 10020
"	10	— 18760

Salz	n	Lösungswärme
ohlensaures Natron, Na_2CO_3, n H_2O	0	+ 5636
„	1	+ 2254
„	2	+ 20
„	3	— 2089
„	4	— 4198
„	5	— 6634
„	6	— 8416
„	7	— 10765
„	8	— 12634
„	9	— 14398
„	10	— 16160
ohlensaures Kali, K_2CO_3, n H_2O	0	+ 6490
„	1/2	+ 4280
„	3/2	— 380
hwefelsaures Cadmiumoxyd, $CdSO_4$, n H_2O	0	+ 10740
„	1	+ 6050
„	8/3	+ 2660
hwefelsaure Magnesia, $MgSO_4$, n H_2O	0	+ 20280
„	1	+ 13300
„	2	+ 11050
„	3	+ 7450
„	4	+ 4240
„	5	+ 2010
„	6	— 100
„	7	— 3800
hwefelsaures Zinkoxyd, $ZnSO_4$, n H_2O	0	+ 18434
„	1	+ 9950
„	2	+ 7604
„	3	+ 5258
„	4	+ 3513
„	5	+ 1335
„	6	— 843
„	7	— 4260
hwefelsaures Kupferoxyd, $CuSO_4$, n H_2O	0	+ 15800
„	1	+ 9340
„	2	+ 6090
„	3	+ 2840
„	4	+ 660
„	5	— 2750

Salz	n	Lösungswärme
Schwefelsaures Manganoxydul, $MnSO_4$, n H_2O	0	+ 13790
"	1	+ 7800
"	2	+ 6200
"	3	+ 4200
"	4	+ 2240
"	5	+ 40
Schwefels. Magnesia-Kali, $MgSO_4$, K_2SO_4, n H_2O	0	+ 10600
"	1	+ 6122
"	2	+ 741
"	3	— 2038
"	4	— 5160
"	5	— 7954
"	6	— 10024
Schwefels. Zinkoxyd-Kali, $ZnSO_4$, K_2SO_4, n H_2O	0	+ 7909
"	1	+ 4055
"	2	+ 446
"	3	— 2634
"	4	— 5010
"	5	— 9176
"	6	— 11900
Schwefels. Kupferoxyd-Kali, $CuSO_4$, K_2SO_4, n H_2O	0	+ 9396
"	1	+ 4102
"	2	— 1210
"	3	— 4295
"	4	— 7197
"	5	— 10460
"	6	— 13570
Schwef. Manganoxydul-Kali, $MnSO_4$, K_2SO_4, n H_2O	0	+ 6381
"	1	+ 1766
"	2	— 2914
"	3	— 4601
"	4	— 6435
Chlornatrium-Platinchlorid, Na_2PtCl_6, n H_2O	0	+ 8540
"	1	+ 4220
"	2	— 100
"	3	— 2640
"	4	— 5180
"	5	— 7905
"	6	— 10630

Salz	n	Lösungswärme
Chlorstrontium, $SrCl_2$, n H_2O	0	+ 11140
„	1	+ 5880
„	2	+ 2077
„	3	— 387
„	4	— 2836
„	5	— 5164
„	6	— 7500
Chlorcalcium, $CaCl_2$, n H_2O	0	+ 17410
„	1,67	+ 10800
„	1,98	+ 10036
„	2,75	+ 6927
„	3,49	+ 3752
„	3,76	+ 2970
„	6	— 4340
Chlorbaryum, $BaCl_2$, n H_2O	0	+ 2070
„	1	— 1100
„	2	— 4930
Bromstrontium, $SrBr_2$, n H_2O	0	+ 16110
„	1	+ 9960
„	2	+ 6160
„	3	+ 3060
„	4	— 40
„	5	— 3200
„	6	— 7200
Chlormagnesium, $MgCl_2$, n H_2O	0	+ 35920
„	3	+ 15190
„	4	+ 9990
„	5	+ 6470
„	6	+ 2950

In folgender Tabelle giebt die erste Spalte die Formel des fraglichen Salzes, die zweite die Anzahl Wassermoleküle, welche das krystallisirte Salz enthält und die dritte Spalte die *mittlere Wärmeentwicklung bei Aufnahme von 1 Mol. Wasser*. Wird diese Gröfse mit der Anzahl von Wassermolekülen multiplicirt, so erhält man die ganze Wärmeentwicklung bei der Aufnahme des Krystallisationswassers. Die Salze sind nach der Gröfse der mittleren Wärmeentwicklung geordnet; die Temperatur ist etwa 18°.

Salz.	Anzahl der Wassermolek.	Mittlere Wärmeentwicklung bei der Aufnahme eines Wassermoleküls.	Salz.	Anzahl der Wassermolek.	Mittlere Wärmeentwicklung bei der Aufnahme eines Wassermoleküls.
$MgCl_2$	6	5495	$PtNa_2Cl_6$	6	3195
K_2CO_3	$^3/_2$	4580	$Na_2S_2O_6$	2	3140
$BaBr_2$	2	4555	$SrCl_2$	6	3107
$CaBr_2$	6	4267	$PtNa_2Br_6$	6	3090
$SrBr_2$	6	3885	$AuCl_3$	2	3070
$CuK_2(SO_4)_2$	6	3828	$CdSO_4$	$^8/_3$	3030
$FeCl_2$	4	3788	$SnCl_2$	2	2860
$CuSO_4$	5	3710	CaN_2O_6	4	2800
$CaCl_2$	6	3628	$MnSO_4$	5	2750
$MnCl_2$	4	3618	Li_2SO_4	1	2640
$MgSO_4$	7	3583	NaJ	2	2615
$CoCl_2$	6	3532	JO_3H	1	2550
$BaCl_2$	2	3500	Na_2HPO_4	12	2372
$CuCl_2$	2	3455	$Na_4P_2O_7$	10	2352
$MgK_2(SO_4)_2$	6	3437	NaBr	2	2260
$NiCl_2$	6	3388	Na_2CO_3	10	2180
$ZnK_2(SO_4)_2$	6	3302	Na_2SO_4	10	1922
$ZnSO_4$	7	3242	SrN_2O_6	4	1920
$C_2H_2O_4$	2	3210	$CdBr_2$	4	1932
$MnK_2(SO_4)_2$	4	3204	$CdCl_2$	2	1125

Die *mittlere Wärmeentwicklung* ist demnach sehr verschieden grofs; den höchsten Werth zeigt das Chlormagnesium, 5495, den kleinsten das Chlorcadmium, 1125. Mit Ausnahme der letzten Gröfse ist die Wärmeentwicklung stets gröfser als die latente Wärme des Eises.

Aus den obigen Lösungswärmen der Salze bei verschiedenem Wassergehalt leiten sich auch folgende *Wärmeentwicklungen bei Aufnahme des n-ten Wassermoleküls* ab, deren Zusammenstellung die vergleichende Betrachtung der stattfindenden Beziehungen und Unterschiede nahe legen soll :

Wärmeentwickelung bei der Aufnahme des n-ten Wassermoleküls.

n	$Na_2HPO_4, 12H_2O$	$Na_4P_2O_7, 10H_2O$	$Na_2SO_4, 10H_2O$	$Na_2CO_3, 10H_2O$	
1	2 . 3015 (n = 1–2)		2360	3382	
2				2234	
3				2109	4218 (n = 3–4)
4				2109	
5		10 . 2352 (n = 1–10)		2436	4218 (n = 5–6)
6			9 . 1873 (n = 2–10)	1782	
7	10 . 2244 (n = 3–12)			2349	4218 (n = 7–8)
8				1869	
9				1764	
10				1764	
11		—	—	—	
12		—	—	—	
Sa.	28470	23520	19220	21800	

n	Na_2PtCl_6	$K_2Mg(SO_4)_2$	$K_2Zn(SO_4)_2$	$K_2Cu(SO_4)_2$	$K_2Mn(SO_4)_2$
1–2	2 . 4320	2 . 4930	2 . 3731	2 . 5303	2 . 4647
3–4	2 . 2540	2 . 2950	2 . 2728	2 . 2993	2 . 1760
5–6	2 . 2725	2 . 2430	2 . 3445	2 . 3184	—
Sa.	19170	20620	19808	22970	12820

n	$SrCl_2, 6H_2O$	$SrBr_2, 6H_2O$	$CaCl_2, 6H_2O$	$BaCl_2, 2H_2O$	$MgCl_2, 6H_2O$
1	5260	6150	4 . 3850 (n = 1–4)	3170	20730 (n = 1–3)
2	3800	3800		3830	
3	2 . 2460 (n = 3–4)	2 . 3100 (n = 3–4)		—	
4				—	5200
5	2 . 2330 (n = 5–6)	3160	2 . 3175 (n = 5–6)	—	2 . 3520 (n = 5–6)
6		4000		—	
Sa.	18640	23310	21450	7000	32970

n	$MgSO_4$	$MnSO_4$	$ZnSO_4$	$CuSO_4$
1	6980	5990	8480	6460
2	2300	1600	} 2 . 2346 (2–3)	2 . 3250 (2–3)
3	} 2 . 3400 (3–4)	} 2 . 1980 (3–4)		
4			1745	2180
5	} 2 . 2170 (5–6)	2200	} 2 . 2178 (5–6)	3410
6		—		—
7	3660	—	3417	—
Sa.	24080	13750	22690	18550

J. Thomsen (1) hat folgende *Lösungswärmen von Thalliumverbindungen abgeleitet* :

$(Tl_2O, Aq) = -\ 3080$ cal
$(Tl_2S, Aq) = -33770$
$(TlCl, Aq) = -10100$
$(TlBr, Aq) = -13750$
$(TlJ, Aq) = -17850.$

Berthelot (2) hat folgende *Lösungswärmen* und *Verbindungswärmen* bestimmt :

Borsäure :

$B_2O_3 + 3\,H_2O$ (124 g) $+ 400\,H_2O$ bei 13,6° . . . . . . — 9620
$B_2O_3 + 3\,H_2O +$ äquival. Menge von Na_2O (1 Aeq. in 2 l) bei 13,5° . . . + 10600
B_2O_3 gelöst + „ „ „ „ . . . + 20200
B_2O_3 wasserfrei + „ „ „ „ . . . + 27460.

Hieraus leitet man ab :

$B_2O_3 + 3\,H_2O$ flüssig $= B_2O_3, 3\,H_2O$ kryst. . . . + 16800
$B_2O_3 + 3\,H_2O$ fest $= B_2O_3, 3\,H_2O$ kryst. . . . + 12600.

Natriumchromat :

CrO_4Na_2, kalt im Vacuum getrocknet, 1 Thl. + 40 bis 80 Thl. Wasser bei 10,5° . . . . + 2170
CrO_4Na_2, bei 150° getrocknet, 1 Thl. + 40 bis 80 Thl. Wasser bei 10,5° . . . . + 2400
CrO_4Na_2, $4\,H_2O$, 1 Thl. in 50 Thl. Wasser bei 11° . . . . + 7600

(1) J. pr. Chem. [2] **19**, 13. — (2) Compt. rend. **87**, 573; Chem. Centr. 1878, 780.

CrO_4Na_2, 10 H_2O fest, 1 Thl. bei 40 Thl. Wasser bei 10,5	.	— 15800
„ flüssig, überschmolzen, „	.	— 3490.

Hieraus leitet man ab :

CrO_4Na_2 + 4 H_2O flüssig	+ 9800
„ fest	+ 4000
CrO_4Na_2 + 10 H_2O flüssig	+ 18000
„ fest	+ 3800
CrO_4Na_2, 10 H_2O, Schmelzwärme bei 10,5° . .	— 12320
„ „ „ „ 23° . .	— 13400.

Natriumdiacetat :

$C_2H_4O_2$, $C_2H_3NaO_2$, 1 Thl. in 50 Thl. Wasser bei 23° . + 3740

Daraus folgt :

$C_2H_4O_2$ flüssig + $C_2H_3NaO_2$ . .	+ 5200
„ fest + „ . .	+ 200.

Diese Bildungswärme ist geringer als diejenige des Triacetats : + 11000, woraus sich die gröſsere Neigung zur Bildung der letzteren Verbindung erklärt.

F. Morges (1) hat einige thermische Beobachtungen bezüglich der *Chromsäure* und Chromate mit dem Favre'schen Quecksilbercalorimeter angestellt. Bei der sonstigen Analogie von Schwefelsäure und Chromsäure kennt man kein saures Chromat, während die Disulfate leicht darstellbar sind; ferner bilden die Dichromate $Cr_2O_7M_2$ häufig die Umsetzungsproducte der Chromate und werden beim Lösen in Wasser nicht zersetzt, während die Anhydrosulfate, wie $S_2O_7K_2$, sich nur unter ganz besonderen Bedingungen bilden und bei Gegenwart von Wasser nicht bestehen können.

Verbindungswärmen der Chromsäure mit Wasser,

CrO_3 + H_2O	580 cal
CrO_4H_2 + H_2O	340
CrO_4H_2, H_2O + H_2O	260
CrO_4H_2, 2 H_2O + H_2O	135
CrO_4H_2, 3 H_2O + H_2O	171
CrO_4H_2, 4 H_2O + H_2O	80
CrO_4H_2, 5 H_2O + H_2O	35
CrO_4H_2, 5 H_2O + 25 H_2O	500
CrO_4H_2, 30 H_2O + 25 H_2O	210.

(1) Compt. rend. 86, 1443; Chem. Centr. 1878, 572.

Die sehr regelmäfsige Curve, welche die Wärmeerscheinungen bei der Wässerung des Chromsäureanhydrids darstellt, bietet für 4 H_2O eine gröfste Ordonate, was auf das Bestehen eines Chromsäurehydrats deutet.

Lösungswärmen des Kalium-Chromats, -Dichromats, -Chlorochromats.

CrO_4K_2 + 543 H_2O . . .	— 5254 cal
$Cr_2O_7K_2$ + 825 H_2O . . .	— 17169 *)
CrO_2, Cl, OK + 488 H_2O . .	— 4650.

*) Thomsen fand — 17030.

Für die nachfolgenden Neutralisationsversuche enthielten die Lösungen 1 Mol. Basishydrat in 2 l Wasser und 1 Mol. Säure in 4 l. Der Zusatz eines dritten halben Moleküls Base hatte keine Wärmewirkung.

	HOK	HONa	$HONH_4$
Erste Hälfte	6246	6519 *)	6747
Zweite Hälfte	5123	5316 *)	5463
Im Ganzen	11369	11835	12210 cal.

*) Thomsen fand 6567 und 5793 cal; vgl. JB. f. 1870, 118, 119.

Berthelot (1) giebt folgende *Bildungswärmen* der einfachsten *Hydrate der Wasserstoffsäuren* (2) :

Hydrat	Bildungswärme des flüssigen	des festen
HCl + 2½ H_2O	11600 cal	14100 cal
HBr + 2½ H_2O	14200	—
HJ + 3 H_2O	15600	—
HBr + 4,5 H_2O	17500	—
HJ + 4,5 H_2O	17000	—
HCl + 6,5 H_2O	14000	—

Nach Berthelot (3) entwickelt die in viel Wasser gelöste *Ueberchlorsäure* mit den in viel Wasser gelösten *Basen*, wenn das Salz gelöst bleibt, nahezu die gleiche Wärmemenge wie die Salzsäure mit den nämlichen Basen unter den nämlichen Verdünnungsverhältnissen. Z. B. bei 15° :

ClO_4H verdünnt + ½ BaO verdünnt . . . . + 13800.

(1) Compt. rend. **86**, 279; Ann. chim. phys. [5] **14**, 368; Chem. Centr. 1878, 202. — (2) Bezüglich der Darstellung der neuen siehe Berthelot, *diesen JB.* unter anorg. Chemie. — (3) Bull. soc. chim. [2] **29**, 4.

W. Louguinine (1) hat das *thermochemische Verhalten* einiger *Substitutionsproducte* der *Essigsäure* und der *Benzoësäure* untersucht.

Monochloressigsäure, 94,5 g in 2 l + Na_2O, 31 g in 2 l	+14354
" " in 4 l + " " " " " "	+14441
" ungelöst + " " " " " "	+11972
" Lösungswärme hiernach	— 2426
" " direct gefunden	— 2331
Trichloressigsäure, 1 Mol. in 4 l + Na_2O, 1 Mol. in 2 l	+14056
" fest + " gelöst	+17055
" " + K_2O "	+17135
" Lösungswärme hiernach	+ 3001
" " direct gefunden	+ 2894
Natriumtrichloracetat, 1 Thl. + 45 Thl. Wasser	+ 1738
1 Vol. dieser Lösung + 1/2 Vol. "	+ 227
Natriumtrichloracetat, Bildungswärme aus den festen Bestandthl.	+26448
Natriumacetat, " " " " "	+18300 (Berthelot)
Glycocoll (Amidoessigsäure), 1 Mol. in 2 l + Na_2O, 1 Mol. in 2 l	+ 2991
Zersetzung des gebildeten Salzes durch HCl, 18,25 g in 2 l . . .	+10955
Daher die Bildungswärme des Salzes	+ 2745
Einw. v. HCl auf das durch HCl aus d. Natriumsalz befreite Glycocoll	+ 1074
Zweite Einwirkung von HCl	+ 20
Glycocoll, 1 Mol. in 2 l + HCl, 1 Mol. in 2 l	+ 980
Zersetzung der gebildeten Verbindung durch Na_2O	+12852
Daher für die Verbindung mit HCl = 13700 — 12852 . . .	+ 848
Natriumglycocollat, 1 Mol. in 4 l, 1 Vol. + 1 Vol. Wasser . .	— 12
Glycocoll, 1 Thl. + Wasser 50 Thl.	— 3580
Alanin, 1 Mol. in 8 l + Na_2O, 1 Mol. in 2 l	+ 2467
" " + HCl "	+ 896.

Die für die nachverzeichneten Versuche angewandte *Amidobenzoësäure* schmolz bei 172° (Metasäure) :

Säure	Natron	Salz	Nitrobenzoësäure	Benzoësäure	Amidobenzoësäure
gelöst	gelöst	gelöst	+ 12804	+ 13500	+ 9270
fest	"	"	+ 7710	+ 700	+ 5110
gelöst	"	fest	+ 14074	+ 12700	+ 7874
fest	"	fest	+ 8980	+ 6200	+ 3725
Alle Körper wasserfrei			+ 18720	+ 16000	+ 13509.

(1) Compt. rend. **86**, 1329; Chem. Centr. 1878, 1329; Ann. chim. phys. [5] **17**, 251 u. 257.

Derselbe (1) hat das *thermochemische Verhalten* einiger *Phenolderivate* untersucht :

	Substanz	Natron	Salz	
Mononitrophenol, flüchtig *(Ortho-)*	gelöst	gelöst	gelöst	+ 9337
	fest	gelöst	gelöst	+ 3009
	gelöst	gelöst	fest	+ 12612
	fest	gelöst	fest	+ 284
	Alles wasserfrei			+ 16047.
Mononitrophenol, nicht flüchtig *(Para-)*	ungelöst	gelöst	gelöst	+ 4090
	gelöst	gelöst	gelöst	+ 8927 + 8850 (indirect).
	Lösungswärme von 1 Mol.			— 4837
Mononitrophenol, (*Meta-* : 215°)	ungelöst	gelöst	gelöst	+ 7165
	gelöst	gelöst	gelöst	+ 7820
	Lösungswärme von 1 Mol.			+ 655.
Dichlorphenol, (213 bis 215°)	fest	gelöst	gelöst	+ 4773
	gelöst	gelöst	gelöst	+ 9064
	Lösungswärme von 1 Mol.			— 4291.

Die nachstehende Tabelle giebt eine Vergleichung mit dem Phenol und der Pikrinsäure, welche von Berthelot untersucht worden sind. Dabei sind das Natron, die Säure und das Salz in gelöster Form vorausgesetzt :

Substanz	Neutralisationswärme durch Natron
Phenol	+ 7400 cal
Orthomononitrophenol	+ 9337
Paramononitrophenol	+ 8890
Metamonochlorphenol	+ 7820
Dichlorphenol	+ 9064
Pikrinsäure	+ 13800.

Berthelot (2) hat die *Bildungswärmen der Erdphosphate* bestimmt durch Messung der Wärmemengen, welche frei werden, wenn man zu gelöster Phosphorsäure die drei alkalischen Erden in gelöstem Zustande nach steigenden Aequivalenten der letzteren zufügt :

(1) Compt. rend. **86**, 1392; Ann. chim. phys. [5] **17**, 263. — (2) Compt. rend. **87**, 575; Chem. Centr. 1878, 781.

PO_4H_3 (1 Aeq. in 6 l bei 16°) :

$+ ^1/_2$ CaO gelöst ...	+ 14800	$+ ^1/_2$ SrO gelöst ...	+ 15050
+ CaO „ ...	+ 24500	+ SrO „ ...	+ 25300
$+ ^3/_2$ CaO „ ...	+ 29200 bis 30400	$+ ^3/_2$ SrO „ ...	+ 30300
4te u. 5te $^1/_2$ CaO gel.	+ 600 ungefähr	4te u. 5te $^1/_2$ SrO gel.	+ 700 ungefähr

$+ ^1/_2$ BaO gelöst	+ 15000
+ BaO „	+ 25400
$+ ^3/_2$ BaO „	+ 30400
4te u. 5te BaO gelöst . . .	+ 600 ungefähr.

Isambert (1) hat die *Verbindungswärme der Metallchloride mit Ammoniak* bestimmt durch Auflösen der Verbindungen in verdünnter Chlorwasserstoffsäure im Berthelot'schen Calorimeter. Die Wärmeentwicklung betrug für 1 Aeq. = 17 g verbundenes Ammoniak bei AgCl, $3 NH_3$ = 10540 cal; bei 2 AgCl, $3 NH_3$ = 11580 cal. Da unter gewöhnlichem Druck bei 20° die erstere Verbindung sich zersetzt und die zweite liefert, so darf man AgCl, $3 NH_3$ betrachten als eine Vereinigung von 2 AgCl, $3 NH_3$ mit $3NH_3$, wobei also für 1 Aeq. Ammoniak 9500 cal entbunden würden. Für 1 Aeq. Ammoniak betrug die Wärmeentbindung bei $^1/_2(ZnCl_2, 2 NH_3)$ = 22080 cal, bei $^1/_4(ZnCl_2, 4 NH_3)$ = 16990 cal, bei $^1/_6(ZnCl_2, 6 NH_3)$ = 14980 cal; bei $^1/_2(CaCl_2, 2 NH_3)$ = 14030 cal, bei $^1/_4(CaCl_2, 4 NH_3)$ = 12160 cal, bei $^1/_8(CaCl_2, 8 NH_3)$ = 11030 cal. Die Verbindungswärme ist um so gröfser, eine je höhere Temperatursteigerung man zur Erzielung gleicher Dissociationsspannungen, z. B. von 760 mm, bedarf. Die Verbindungswärme des $ZnCl_2$ mit $6 NH_3$ übersteigt selbst die Bildungswärme des Salmiaks. Demgemäfs treibt ganz trockenes Chlorzink, welches durch Einwirkung von trockenem Chlor auf das Metall frisch bereitet wurde, beim Zusammenschmelzen mit frisch sublimirtem Salmiak reichlich Chlorwasserstoff aus, indem es den Salmiak zersetzt, aber nur theilweise bis zum baldigen Eintritt eines Gleichgewichtszustandes.

(1) Compt. rend. **86**, 968.

J. Ogier (1) hat die *Bildungswärme des Phosphor- und Arsenwasserstoffs* bestimmt. Derselbe fand :

$PH_3 + Br_8 + {}^5/_2 H_2O = {}^1/_2 P_2O_5$ gelöst $+ 8 HBr$ gelöst . . . + 254600 cal.

Nun ist $^5/_2 (H_2, O) = 147500$; $^1/_2 (P_2, O_5)$ gelöst = 202700 (Thomsen); $8 (H, Br) = 236000$ (Berthelot); daher ist die Bildungswärme des *Phosphorwasserstoffs* PH_3 :

$(P, H_3) = 202700 + 236000 - 147500 - 254600 = + 36600$ cal.

Ferner wurde gefunden :

$P_2H + 11 Br + 5 H_2O = P_2O_5$ gelöst $+ 11 HBr$ gelöst . . . 367200;

daher ist die Bildungswärme des *festen Phosphorwasserstoffs* P_2H : $(P_2, H) = 66700$ cal. Bei der Einwirkung von Brom auf 1 Aeq. Arsenwasserstoff wurden 212900 cal entbunden; daher ist die Bildungswärme des *Arsenwasserstoffs* AsH_3 : $(As, H_3) = - 11700$ cal. Folgende vergleichende Zusammenstellung :

$(N, H_3) = + 26700$ cal; $(N, Cl_3) = - 38500$; $^1/_2 (N_2, O_3) = - 32800$;
$(P, H_3) = 36600$ cal; $(P, Cl_3) = + 75800$; $^1/_2 (P_2, O_3) = + 122100$;
$(As, H_3) = - 11700$ cal; $(As, Cl_3) = + 74600$; $^1/_2 (As_2, O_3) = + 77300$;

erklärt die bekannten Verschiedenheiten des chemischen Verhaltens.

Berthelot (2) hat die *Bildungswärme des Kohlenoxychlorids* und des *Kohlenoxysulfids* bestimmt. Das *Kohlenoxychlorid* wurde durch verdünnte Kalilauge in der Calorimeterflasche absorbirt und das gebundene Chlor gewogen. Die dabei entbundene Wärme betrug für $COCl_2 = 99$ g : + 112200 cal. Daraus leitet sich ab :

$COCl_2 + H_2O +$ Wasser $= CO_2$ gelöst $+ 2 HCl$ gelöst . . . + 64600,
C Diamant $+ O + Cl_2 = COCl_2$ Gas . . . . + 44600,
$CO + Cl_2 = COCl_2$ . . . . + 18800.

Mit gasförmigem *Kohlenoxysulfid* wurde in gleicher Weise verfahren, nur der Apparat vorher und nachher mit Stickstoff gefüllt und während der Absorption heftig bewegt. Es wurde die Umsetzung $COS + 2 K_2O = CO_3K_2 + K_2S$ vorausgesetzt.

(1) Compt. rend. **87**, 210; Chem. Centr. 1878, 618. — (2) Compt. rend. **87**, 571; Chem. Centr. 1878, 778; Ann. chim. phys. [5] **17**, 129.

Als thermische Bestätigung ergaben sich bei der Fällung durch verdünntes Bleiacetat + 6800 cal, d. i. genau der Unterschied zwischen der Bildungswärme des Bleiacetats + 6500 und derjenigen des Schwefelblei's aus Bleioxyd + 13300. Das Gewicht des absorbirten Oxysulfids wurde berechnet aus der vermittelst titrirter Jodlösung bestimmten Schwefelwasserstoffmenge in der mit Essigsäure angesäuerten verdünnten Lösung. Die Wärmeentbindung durch die Einwirkung des Kohlenoxysulfidgases auf Kali betrug + 48040 cal. Daraus leitet sich ab :

COS Gas + H_2O + Wasser = CO_2 gelöst + H_2S gelöst . . . + 20200,
C Diamant + O + S fest = COS Gas . . . . . + 19600,
CO + S fest = COS Gas . . . . — 6200,
CO + S Gas = COS Gas . . . . — 3600.

Die letzte negative Zahl entspricht der geringen Beständigkeit des Kohlenoxysulfidgases. Seine Umwandlung in Schwefelkohlenstoff und Kohlendioxyd würde bei gewöhnlicher Temperatur ungefähr entwickeln :

2 COS = CS_2 + CO_2 . . . . . + 40000 cal.

Bekanntlich vollzieht sich diese Reaction leicht in der Rothgluth. Nachfolgende Zusammenstellung vergleicht die Verbindung des Kohlenstoffs mit Sauerstoff mit den vorhergehenden und mit allen die entsprechenden Verbindungen des Wasserstoffs :

CO + O . . .	+ 68200	H_2 + O . . .	+ 59000
CO + S Gas . .	— 3600	H_2 + S Gas . .	+ 7200
CO + Cl_2 . . .	+ 18800	H_2 + Cl_2 . . .	+ 44000.

J. Thomsen (1) theilt folgende *Bildungswärmen der Schwefelmetalle* mit :

Bildungswärme der Schwefelmetalle.

a. In Wasser lösliche Schwefelmetalle.

Reaction	Wärmeentwicklung	Reaction	Wärmeentwicklung
(K_2, S, Aq)	113260 cal	(K, S, H, Aq)	65100 cal
(Na_2, S, Aq)	103970	(Na, S, H, Aq)	60450
(Li_2, S, Aq)	115220	(Li, S, H, Aq)	66080
(Ba, S, Aq)	107130	(Ba, S_2, H_2, Aq)	124160
(Sr, S, Aq)	106650	(Sr, S_2, H_2, Aq)	123680
(Ca, S, Aq)	98330	(Ca, S_2, H_2, Aq)	115360
(H_2, S, Aq)	9260	(Mg, S_2, H_2, Aq)	114800
		(NH_3, S, H_2, Aq)	23890

(1) J. pr. Chem. [2] 19, 1 bis 21.

b. Unlösliche Schwefelmetalle.

Reaction	Wärmeentwicklung	Reaction	Wärmeentwicklung
(Mn, S, n H_2O)	46370 cal	(Tl_2, S)	21630 cal
(Zn, S, n H_2O)	41550	(Pb, S)	20400
(Cd, S, n H_2O)	33950	(Cu_2, S)	20240
(Fe, S, n H_2O)	23750	(Hg, S)	16860
(Co, S, n H_2O)	21710	(Ag_2, S)	5810
(Ni, S, n H_2O)	19370	(H_2, S)	4510

Vergleichung der Bildungswärme der Oxyde und der Schwefelmetalle :

R	(R, O, n H_2O)	(R, S, m H_2O)
Fe	68280 = 3 . 22760	23750
Ni	60840 = 3 . 20280	19370
Co	63400 = 3 . 21133	21710
Mn	94770 = 2 . 47385	46370
Zn	82680 = 2 . 41340	41550
Cd	65680 = 2 . 32840	33950
Tl_2	42240 = 2 . 21120	21630
Cu_2	40810 = 2 . 20405	20240
Hg	30660 = 2 . 15330	16860
Ag_2	5900 = 1 . 5900	5810
Pb	50300 = $^5/_2$. 20120	20400

Wärmeentwicklung bei der Zersetzung salpeters. Salze durch Schwefelwasserstoff in wässeriger Lösung :

R	(R, S, n H_2O)	(R, O, N_2O_5Aq)	(RN_2O_6Aq, SH_2Aq)
Mn	46370	117670	— 12200
Fe	23750	89620	— 6770
Ni	19370	83370	— 4900
Co	21710	84490	— 3680
Zn	41550	102510	— 1860
Cd	33950	86000	+ 7050
Pb	20400	68070	+ 11480
Tl_2	21630	66540	+ 14190
Cu	9730	52410	+ 16420
Hg	16860	37320	+ 38640
Ag_2	5810	16780	+ 47630.

Wärmeentwicklung bei der Zersetzung der Metalloxyde durch Schwefelwasserstoff.

	Thomsen.	Favre und Silbermann.	Berthelot.
(MnO_2H_2, SH_2Aq)	10700	—	10200
(FeO_2H_2, SH_2Aq)	14570	18530	14600
(NiO_2H_2, SH_2Aq)	18630	—	—
(CoO_2H_2, SH_2Aq)	17410	—	—
(ZnO_2H_2, SH_2Aq)	17970	15670	19200
(CdO_2H_2, SH_2Aq)	27370	—	—
(PbO, SH_2Aq)	29200	22350	26600
(CuO, SH_2Aq)	31670	32850	31600
(HgO, SH_2Aq)	45300	—	48700
(Tl_2O, SH_2Aq)	38490	—	—
(Cu_2O, SH_2Aq)	38530	—	—
(Ag_2O, SH_2Aq)	58510	57520	55800.

Berthelot (1) hat in einer Reihe von Mittheilungen die *gegenseitige Verdrängung des Sauerstoffs, Chlors, Broms und Jods aus ihren Verbindungen mit den Metallen, den Metalloïden und dem Wasserstoff* abgehandelt. Diese Austreibungen des einen Elements durch das andere regeln sich nach dem Vorzeichen der Umsetzungswärme. Es hängen die vergleichbaren Einwirkungen der Halogene und des Sauerstoffs auf die verschiedenen Metalle und Metalloïde und insbesondere die gegenseitige Verdrängung zwischen dem Jod und Sauerstoff, weder vom Typus noch von der atomistischen noch irgend einer anderen Formel der Verbindungen ab. Aber sie hängen ab von den Wärmemengen, welche entbunden werden durch die directe Verbindung der Metalle oder Metalloïde mit äquivalenten Mengen eines jeden der gegnerischen Elemente. Die Kenntniſs dieser Wärmemengen reicht aus, um den Sinn, die Besonderheiten und selbst die Umkehrung der Reactionen vorauszusehen. Die Gesammtheit der Erfahrungsthatsachen wird in dieser Hin-

(1) Compt. rend. **86**, 628, 787, 859, 920; **87**, 575, 667; Chem. Centr. 1878, 251, 313, 327, 376, 781; 1879, 9; Ann. chim. phys. [5] **15**, 185 bis 220 und **16**, 442 bis 447.

sicht verknüpft durch eine klare und bestimmte Theorie, welche die entgegengesetzten Einwirkungen der Verbindungen unter einander und in Beziehung zu den einfachen Körpern ableitet aus der Kenntniſs der Wärmeentwicklung bei der Bildung jeder Verbindung, vorausgesetzt daſs man auch die eigenthümlichen Bedingungen des Bestehens dieser einzeln für sich betrachteten Verbindung kenne im festen oder gasförmigen Zustand, wasserfrei, mit Wasser verbunden oder gelöst, mit dem Grad der Beständigkeit oder der Dissociation bei jeder Temperatur, inmitten eines jeden Mittels, d. h. genau unter den Umständen, unter welchen sie vorher besteht oder vielmehr sich während der Reaction selbst bilden muſs. Für die Vereinigung der *eigentlichen Metalle* mit Sauerstoff, Chlor, Bromgas und Jodgas zu festen wasserfreien Verbindungen hat man folgende Wärmeentwicklungen :

Metall	$^1/_2$O = 8	Cl = 35,5	Br = 80	J = 127
K	< 69800 [1])	105000	100400	85400
Na	< 67800 [1])	97300	90400	74200
Ca	66000	85100	75800	59300
Sr	65700	92300	84000	nahezu 67000
Mg	nahezu 74900 [2])	75500	nahezu 70000	„ 54000
Mn	„ 47400 [2])	56000	„ 50000	„ 34000
Fe	„ 34500 [2])	41000	„ 35000	„ 20000
Zn	43200	48600	43100	30000
Cd	nahezu 33200 [2])	46600	42100	27900
Pb	25500	42600	38500	26400
Cu_2	21000	33100	30000	21900
Hg	15500	31400	30400	22400
Hg_2	21100	40900	39200	29200
Ag	3500	29200	27700	19700.

[1]) Diese Zahl bezieht sich auf die Bildung des Hydrats, schlieſst also die Vereinigung mit $HO^1/_2$ in sich, welche nach Analogie der alkalischen Erden mindestens 8000 bis 10000 cal ausmacht. — [2]) Diese Zahl begreift die Hydratationswärme in sich, welche nach Analogie des Zinkoxyds (— 1400) und des Bleioxyds (+ 1200) sehr gering ist.

Diese Zahlen gelten für gewöhnliche Temperatur. Würde man sie auf 400 oder 500° beziehen, unter der Voraussetzung, daſs die Verbindungen fest bleiben und die Componenten gasförmig, so würde die thermische Abweichung zwischen der Bildung eines Oxyds und derjenigen eines Haloïdsalzes um

+ 1000 bis 800 cal im Mittel zu Gunsten des Oxyds wachsen. Nach diesen Werthen mufs das gasförmige *Chlor* alle Bromide und Jodide der Metalle zersetzen, wie die Erfahrung bestätigt; es zersetzt sie ebensowohl im gelösten Zustand, wie die Bildungswärmen der gelösten Salze erweisen könnten. Das *Brom* mufs ebenfalls alle Jodide, sowohl wasserfrei als gelöst zersetzen. Der *Sauerstoff* giebt zu wechselnden Resultaten Anlafs und ist dadurch zur Erprobung der thermischen Theorie besonders geeignet. Die beiden Erscheinungen, die thermische und die chemische, ändern wiederholt das Zeichen in der Reihe der Metallverbindungen, und zwar gleichzeitig. Das *Chlorgas* mufs nach den obigen Zahlen alle wasserfreien *Metalloxyde* der Tabelle zersetzen. Die Erfahrung bestätigt diefs bei angemessener Temperaturerhöhung. Die nämliche Reaction findet auch für die Oxyde des Golds und Platins u. s. w. statt. Aber die letzteren sind an sich leicht zersetzbar durch Wärme allein. Wegen einer entsprechenden, wenn auch mehr begrenzten Zersetzung sind auch die Eisen- und Kupferverbindungen von der Tabelle ausgeschlossen worden. Die Oxyde der Erdmetalle und mehrere andere absorbiren schon in der Kälte Chlor, unter Bildung von unterchlorigsauren Salzen und anderen secundären Producten, welche aber bei steigender Temperatur zerstört werden, so dafs sich die Reaction auf eine reine und einfache directe Einführung des Chlors für Sauerstoff zurückführt. Die entgegengesetzte Substitution, diejenige des Chlors durch Sauerstoff, kann mit verschiedenen Metallen und Metalloïden statthaben, die saure Chloride bilden, wie Phosphor, Silicium u. s. w., deren Bildungswärme von derjenigen der entsprechenden Oxyde übertroffen wird (1). Das gasförmige *Brom* mufs fast alle *Metalloxyde* der Tabelle zersetzen, unter Bildung von Metallbromiden und freiem Sauerstoff. Die Erhitzung dieser Oxyde im Bromdampf reicht aus zu ihrer Umwandlung in Bromide, unter Entbindung von Sauerstoff. Der umgekehrte Ersatz, d. h. derjenige

(1) Siehe diesen JB. weiter unten S. 107 ff.

des Broms durch Sauerstoff, mufs sich mit gewissen Metallen und Metalloïden leichter vollziehen als derjenige des Chlors durch Sauerstoff, weil die Wärmeentbindung bei der Vereinigung mit dem nämlichen Element in allen bekannten Fällen für das Brom geringer ist als für das Chlor. Erhitzt man z. B. ein Stück Arsenbromür in trockenem Sauerstoff gegen 400°, so entwickelt sich reichlich Brom, während Sauerstoff absorbirt wird. Selbst in der Reihe der eigentlichen Metalle halten sich Sauerstoff und Brom das Gleichgewicht gegenüber dem Zink, indem die Wärmeentwicklungen gegen 400 bis 500° nahezu die gleichen sind. Wirklich entbindet ein trockener Sauerstoffstrom Brom aus, bis zur Verflüchtigung erhitztem, Zinkbromid; aber die Reaction ist unvollständig. Bei Magnesiumbromid findet die nämliche Reaction statt, ebenfalls im Einklang mit den wahrscheinlichen Wärmewerthen. Mit den Bromiden von Kalium, Natrium, Baryum, Calcium, Silber bemerkt man nichts Analoges. Dagegen wird wasserfreies Manganbromür leicht zersetzt durch trockenes Sauerstoffgas gegen Dunkelrothgluth, unter Entwicklung von Brom und Bildung von Manganoxyd. Es kann diefs vorausgesehen werden nach den das Chlor betreffenden Thatsachen (1), da die Wärme bei der Bromirung der Metalle stets geringer ist als bei der Chlorirung. Die gegenseitigen Verdrängungen zwischen *Jodgas* und *Sauerstoff* verdienen eine ganz besondere Beachtung. In der That sind die aus den Zahlen der Tabelle sich ergebenden Voraussehungen sehr geeignet zur Erörterung und Prüfung der Theorie vermöge ihrer Verschiedenheit je nach der Natur der Metalle, welche mit den beiden elektronegativen Elementen zusammenkommen. Von Kalium und Natrium mufs bei geeigneter Temperatur das Jod den Sauerstoff vollständig verdrängen, wie Gay-Lussac bei Dunkelrothgluth wirklich beobachtet hat. Jedoch kann die entgegengesetzte Reaction wenigstens bis zu einem gewissen Grad beobachtet werden bei niedrigerer Temperatur und unter beson-

(1) Siehe diesen JB. S. 109.

deren Bedingungen. Wirklich absorbirt Kaliumjodid gegen 400 bis 500° den Sauerstoff unter Bildung eines basischen Kaliumjodats und von Polyjodid. Diese Reaction ist aber im Einklang mit dem Princip der gröſsten Arbeit, denn die Bildung eines jeden Aequivalents Jodat durch Einwirkung von Sauerstoff auf Kaliumjodid würde bei gewöhnlicher Temperatur 44100 cal entbinden und diese Energie wirkt ergänzend mit bei der gleichzeitigen Verdrängung einer gewissen Menge Jod durch Sauerstoff. Dagegen muſs nach den Zahlen der Tabelle vom Calcium und den Erdmetallen der Sauerstoff das Jodgas direct verdrängen. Schmilzt man Calciumjodid, um es wasserfrei zu erhalten, in einer indifferenten Atmosphäre, füllt den Ballon nach dem Erkalten mit trockenem Sauerstoff und erhitzt von neuem, so entwickelt sich vom Wiederbeginn des Schmelzens an reichlich Jod unter dem Sauerstoffstrahl und man kann so reinen Kalk erhalten. Dieser Versuch gelingt gleichfalls mit den wasserfreien Jodiden von Baryum, Lithium und Strontium. Jedoch können nach Gay-Lussac Kalk, Baryt und Strontian Jod absorbiren ohne Sauerstoff zu entbinden, ohne Zweifel unter Bildung von Jodat. Aber es ist dieſs eine secundäre Reaction, deren Producte unter dem Einfluſs einer höheren Temperatur oder eines Ueberschusses von Sauerstoff verschwinden. Die unmittelbare und reichliche Verdrängung des Jodgases durch Sauerstoff gelingt ebenfalls bei Magnesiumjodid und Zinkjodid, dem letzten Körper, bei welchem Gay-Lussac dieselbe bemerkt hat, und gleich gut mit Cadmiumjodid, einem schönen krystallisirten und wasserfreien Körper. Trockenes Manganjodür fängt im Sauerstoff Feuer und verbrennt wie Zunder unter Jodentwicklung zu Manganoxyd. Die erwärmten Jodüre des Zinns und Arsens werden so stark von Sauerstoff angegriffen, daſs sie Feuer fangen und mit einer fahlblauen Flamme verbrennen zu Zinkoxyd und arseniger Säure. Die Verbrennung des Aluminiumjodids haben schon Deville und Troost bemerkt, der Dampf desselben detonirt beim Mischen mit Sauerstoff. Eine ähnliche Beobachtung hat Hautefeuille beim Titanjodid gemacht. Bekanntlich findet das Gleiche statt bei den Jodüren des Phos-

phors, des Siliciums und wahrscheinlich auch der anderen Metalloïde. Aber das thermische Zeichen der Erscheinung bleibt unentschieden für Bleijodür und das Protojodür des Kupfers, wahrscheinlich auch für Wismuthjodür. Daher treten hier wieder als bemerkenswerthe Umstände die Erscheinungen des Gleichgewichts und der Dissociation auf, welche ohne Zweifel von der Bildung secundärer Verbindungen, von Oxyjodiden und anderen, begleitet sind, wodurch es möglich wird, nach Belieben jedes der Elemente durch sein gegnerisches zu ersetzen, je nach den relativen Verhältnissen. Für das Quecksilber und das Silber übertrifft die Bildungswärme der Jodide merklich diejenige der Oxyde. Daher verdrängt das Jod leicht den Sauerstoff aus diesen Oxyden, während die umgekehrte Reaction nicht beobachtet werden konnte.

Aluminium : Wärmeentwicklungen.

$Al_2 + O_3 = Al_2O_3$	ungefähr	$+391600$
$Al_2 + Cl_6 = Al_2Cl_6$ wasserfrei		$+321800$
$Al_2 + Br_6$ Gas $= Al_2Br_6$ wasserfrei		$+265200$
$Al_2 + J_6$ Gas $= Al_2J_6$ „		$+172600.$

Demgemäſs entwickelt das Aluminiumchlorid beim Erhitzen mit trockenem Sauerstoff in einem kleinen Ballon zur Dunkelrothgluth Chlor. Aber die Reaction ist sehr unvollständig. Aluminiumjodid fängt Flamme in trockenem Sauerstoff. Ebenso Aluminiumbromid in der Rothgluth.

Zinn : Wärmeentwicklungen.

$Sn + O = SnO$ wasserhaltig	$+69000$	
$Sn + O_2 = SnO_2$ „	$+135200$	
$Sn + Cl_2 = SnCl_2$ wasserfrei, kryst.	$+80800$	(Thomsen)
$Sn + Cl_4 = SnCl_4$ flüssig	$+127200$	„
$Sn + Br_2$ Gas $= SnBr_2$ wasserfrei, kryst.	$+71400$	(Berthelot)
$Sn + Br_4$ Gas $= SnBr_4$ „	$+115400$	„
$Sn + Br_4$ Gas $= SnBr_4$ flüssig	$+112400$	„

Der Sauerstoff muſs das Brom verdrängen aus beiden Bromiden des Zinns. Wirklich fängt das Zinnbromür Feuer beim Erhitzen zur Rothgluth in trockenem Sauerstoff und liefert Brom und Zinnsäure. Das Zinnbromid giebt Brom aber ohne Feuer

zu fangen. Der Sauerstoff mufs das Jod aus den Jodiden des Zinns verdrängen. In der That fangen beide Feuer im Sauerstoff gegen Dunkelrothgluth unter Bildung von Joddampf und Zinnsäure. Die Bildung eines Oxychlorürs scheint folgende Umwandlungen zu bedingen: Das gelöste Zinnchlorür absorbirt leicht Sauerstoff, das wasserfreie liefert beim Erhitzen im Sauerstoff Zinnchlorid und Zinnsäure: $SnCl_2 + O = SnCl_2O$ . . . + 50400. Diese Reaction vollzieht sich gegen 500° in einer zugeschmolzenen Röhre. Zinnoxydul und Chlor liefern das nämliche Product: $SnO + Cl_2 = SnOCl_2$ . . . + 62200.

Phosphor: Wärmeentwicklungen.

Reaktion	Wärme	
$P + \frac{1}{2} O_5 = \frac{1}{2} P_2O_5$ wasserfreie Phosphorsäure	+ 181900	(Thomsen)
$P + \frac{1}{2} O_3 = \frac{1}{2} P_2O_3$, wasserfrei . .	< + 37400	„
$P + Cl_5 = PCl_5$	+ 107800	(Berthelot u. Louguinine)
$P + Cl_3 + O = PCl_3O$	+ 142600	„ „
$P + Cl_3 = PCl_3$ flüssig	+ 75800	„ „
$P + Br_3$ Gas $= PBr_3$ flüssig	+ 54600	„ „
$P + Br_3$ flüssig $= PBr_3$ flüssig	+ 42600	
$P + J_3$ Gas $= PJ_3$ kryst.	+ 26700	„ „
$P + J_3$ fest $= PJ_3$ kryst.	+ 10500.	

Demnach mufs der Sauerstoff das Chlor ersetzen im Phosphorperchlorid und zunächst Oxychlorid und hierauf Phosphorsäureanhydrid bilden. Wirklich wird das Phosphorperchlorid beim Erhitzen mit Sauerstoff auf 500° in einem zugeschmolzenen Glasrohr in Oxychlorür verwandelt unter Entbindung von Chlor, wie schon E. Baudrimont gefunden hatte. In lebhafter Rothgluth hat Davy Phosphorsäure erhalten. Der Sauerstoff mufs verdrängen und verdrängt wirklich das Chlor im Phosphorchlorür, indem als Zwischenproduct Oxychlorid und endlich Phosphorsäure entsteht. Der Sauerstoff mufs leicht das Brom im Phosphorbromür verdrängen. Wirklich entzündet sich letzteres in einem Strom von trockenem Sauerstoff unter Freiwerden von Brom bei etwa 200°. Noch leichter tauschen die Jodide des Phosphors das Jod gegen den Sauerstoff aus, ebenfalls unter Entflammung.

Arsen : Wärmeentwicklungen.

$As + {}^1/_2 O_5 = {}^1/_2 As_2O_5$ wasserfrei . . .	+ 109700	(Thomsen)
$As + {}^1/_2 O_3 = {}^1/_2 As_2O_3$ wasserfrei . . .	+ 77300	„
$As + {}^1/_2 O_3 = {}^1/_2 As_2O_3$ gelöst	+ 73500	
$As + Cl_3 = AsCl_3$ flüssig	+ 69400	(Berthelot)
$As + Br_3$ Gas $= AsBr_3$ kryst.	+ 59100	„
$As + Br_3$ flüssig $= AsBr_3$ kryst. . . .	+ 47100	
$As + J_3$ Gas $= AsJ_3$ kryst.	+ 28800	„
$As + J_3$ fest $= AsJ_3$ kryst.	+ 12600	

Nach den Zahlen vorstehender Tabelle muſs der Sauerstoff das Arsenjodür zersetzen. Letzteres entzündet sich beim Erwärmen im Sauerstoff und bildet Jod und arsenige Säure. Gleichfalls muſs das Arsenbromür zersetzt werden durch Sauerstoff. Läſst man einige Tropfen dieser Verbindung in einen starken, mit trockenem Sauerstoff gefüllten Glaskolben fallen, dessen Boden auf Dunkelrothgluth erhitzt ist, so erscheint Brom unter Bildung von Oxybromür, während bei Wiederholung des Versuchs mit Kohlensäure statt Sauerstoff keine Zersetzung des Arsenbromürs erfolgt. Der Sauerstoff muſs das Chlor verdrängen und das Arsenchlorür in arsenige Säure unter Wärmeentbindung verwandeln, die für 500° noch gröſser wird als die für die Kälte berechnete. Die Bildung von Arsensäure, falls diese in der Rothgluth ohne Dissociation beständig wäre, könnte die Wärmeentbindung nur vermehren. Wirklich zersetzt sich das Arsenchlorür, wenn man es in einem trockenen Sauerstoffstrome verdampft und durch eine rothglühende Porcellanschale leitet, unter Bildung von freiem Chlor und eines gummösen weiſsen amorphen Oxychlorürs, das sich von der arsenigen und Arsensäure ableitet. Aber die Reaction ist unvollständig. Jedoch ist auch die umgekehrte Reaction möglich und von R. Weber (1) untersucht worden. Es kommt dieſs von der einem thermischen Maximum entsprechenden Bildung einer dissociirbaren intermediären Verbindung, des erwähnten complexen Oxychlorids, welches sich durch Destillation leicht zer-

(1) JB. f. 1861, 149.

setzt, unter Entwicklung von Arsenchlorür und Hinterlassung von Arsensäure. Die ganze Reaction drückt sich aus durch die Gleichung $^5/_2 As_2O_3 + 3Cl_2 = ^3/_2 As_2O_5 + 2AsCl_3 \ldots +$ 81,400 cal (in der Kälte). Das Oxychlorid bildet sich gleichfalls unter Wärmeentbindung. Diese dissociirbare Verbindung dient als Angelpunkt für die complexen Gleichgewichtszustände, welche die Verdrängung, sei es des Chlors durch den Sauerstoff, sei es des Sauerstoffs durch das Chlor gestatten. Entsprechende Verbindungen spielen eine ganz gleiche Rolle bei der umkehrbaren Verdrängung zwischen den beiden Elementen in ihrer Verbindung mit Eisen, Mangan, Kupfer, mit welchen Metallen der Sauerstoff und das Chlor mehrere Verbindungen in verschiedenen Verhältnissen eingehen. Die Wirkungen stammen von dem Zusammentreffen von zwei Energien : der chemischen Energie, welche die eigentliche Reaction bestimmt, und der Energie der Wärme oder der Disaggregation, welche auf einige der einzeln für sich betrachteten Producte einwirkt und insbesondere auf die unter der gröfsten Wärmeentbindung gebildete Verbindung. Daher stammen gewisse Gleichgewichtszustände, die wieder abhängen von den relativen Massen, von der Entfernung durch Flüchtigkeit oder Unlöslichkeit.

Silicium : Wärmeentwicklungen.

$Si + Cl_4 = SiCl_4$ flüssig	$+ 157600$	(Troost u. Hautefeuille)
$Si + O_2 = SiO_2$ gelöst	$+ 207400$	(Berthelot)
$Si + Br_4$ Gas $= SiBr_4$ flüssig . .	$+ 120400$	„
$Si + J_4$ Gas $= SiJ_4$ fest	$+ 58000$.	

Demnach mufs der Sauerstoff das Jod verdrängen. Wirklich fängt nach Friedel das Siliciumjodür an der Luft Feuer. Der Sauerstoff mufs das Brom verdrängen. Es geschieht diefs, wenn einige Tropfen Siliciumbromür in einen mit Sauerstoff gefüllten und zur Rothgluth erhitzten Kolben fallen. Der Sauerstoff mufs das Chlor verdrängen. Wirklich haben Troost und Hautefeuille erkannt, dafs Siliciumchlorür und Sauerstoff beim Durchleiten durch eine rothglühende Röhre verschiedene Oxychloride bilden. Bei Wiederholung des Versuchs stellte sich auch die Bildung einer bemerklichen Menge Silicium heraus.

Bor : Wärmeentwicklungen.

$B + Cl_3 = BCl_3$ Gas . . . . . + 104000 (Troost u. Hautefeuille)
$B + Br_3$ Gas $= BBr_3$ flüssig . . + 73100 (Berthelot)
$B + {}^1/_2 O_3 = {}^1/_2 B_2O_3$ fest . . . + 156300 „

Das Borbromid muſs austauschen, und tauscht wirklich in der Rothgluth aus, sein Brom gegen Sauerstoff. Der Sauerstoff muſs das Chlor verdrängen. Wirklich haben Troost und Hautefeuille auf die Bildung von Oxychlorür bei dieser Reaction aufmerksam gemacht. Bei der Wiederholung wurde auch Borsäure erhalten.

Wasserstoff : Wärmeentwicklungen.

$H + Cl = HCl$ Gas . . . . + 22000
$H + Cl = HCl$ gelöst . . . + 39300
$H + Br = HBr$ Gas . . . . + 13500
$H + Br = HBr$ gelöst . . . + 33500
$H + J = HJ$ Gas . . . . . — 800
$H + J = HJ$ gelöst . . . . + 18600
$H + {}^1/_2 S = {}^1/_2 H_2S$ Gas . . + 3600
$H + {}^1/_2 S = {}^1/_2 H_2S$ gelöst . . + 5900
$H + {}^1/_2 O = {}^1/_2 H_2O$ Gas . . + 29500
$H + {}^1/_2 O = {}^1/_2 H_2O$ flüssig . + 34500.

Nach diesen Zahlen muſs das Chlor das Brom und Jod und das Brom das Jod verdrängen sowohl in den gasförmigen, als in den gelösten Wasserstoffsäuren. Es steht dieſs im Einklang mit geläufiger Erfahrung. Das Chlor und das Brom müssen den Schwefel verdrängen aus dem Schwefelwasserstoff, sei dieser gasförmig oder gelöst. Die Erfahrung bestätigt dieſs (1). Das Jod muſs den Schwefel verdrängen aus dem gelösten Schwefelwasserstoff unter Bildung von verdünnter Jodwasserstoffsäure (2); aber der Schwefel muſs dagegen die gasförmige Jodwasserstoffsäure zersetzen unter Bildung von gasförmigem Schwefelwasserstoff. Auf trockenen Schwefelwasserstoff wirkt Jod in einer zugeschmolzenen Röhre auch gegen 500° nicht ein. Dagegen

(1) Siehe auch Alex. Naumann, JB. f. 1876, 80. — (2) Alex. Naumann, JB. f. 1869, 104.

reagiren trockener Jodwasserstoff und Schwefel selbst in der Kälte, rascher bei 100 und 500° nach der Gleichung $2 HJ + S_{(n+1)} = H_2S + J_2S_{(n)}$. Demgemäfs zeigt sich beim Oeffnen der Röhre unter Wasser sofort eine Gasvolumverringerung auf die Hälfte, dann steigt das Wasser langsamer und trübt sich in Folge der entgegengesetzten Reaction, der Zersetzung des Schwefelwasserstoffs durch Jod oder vielmehr Jodschwefel. Der Sauerstoff mufs den Schwefel aus dem Schwefelwasserstoff verdrängen, sei dieser gasförmig oder gelöst. Diese Reactionen sind sehr bekannt. Zwischen Chlor und Sauerstoff deutet die Theorie auf Gleichgewichtszustände. Einerseits mufs das gasförmige Chlor das Wasser zersetzen unter Bildung von gelöstem Chlorwasserstoff, denn

$$Cl_2 + (n + 1)\, H_2O = O + (2\, HCl + n\, H_2O) \; . \; . \; . \; . + 9600.$$

Andererseits mufs der gasförmige Sauerstoff das wasserfreie Chlorwasserstoffgas zersetzen, denn

$$O + 2\, HCl = Cl_2 + H_2O \text{ Gas} \; . \; . \; . \; . + 15000.$$

Die beiden Reactionen sind aber weder in dem einen noch in dem anderen Sinne jemals vollständig. Der Sauerstoff mufs Brom aus der gasförmigen und gelösten Bromwasserstoffsäure verdrängen. Eine Mischung von $2 HBr + O$ verwandelte sich durch 10stündiges Erhitzen auf 500 bis 550° vollständig in $H_2O + Br_2$. Wasser und Brom wirken selbst bei 500° nicht aufeinander ein. Der Sauerstoff mufs das Jod aus der gasförmigen und gelösten Jodwasserstoffsäure verdrängen. In der That läfst sich eine Mischung von 4 Vol. Jodwasserstoffgas und 1 Vol. Sauerstoff entzünden und brennt mit rother Flamme : $2 HJ + O = H_2O + J_2$. Man weifs, wie rasch gelöster Jodwasserstoff sich unter dem Einflufs der Luft zersetzt. Wasser und Jod wirken weder bei 100° noch bei 500° aufeinander. — Die thermische Substitution des Chlors für Bromgas schwankt von 11800 bis 2300 cal, diejenige des Bromgases für Jodgas von 16500 bis 7300, ohne das Zeichen zu ändern; diejenige des Sauerstoffs für Chlor von 23500 (P) bis — 26400 (Ag). Diese Zahlen zeigen keine Spur weder von einem gemeinsamen constanten Werthe, noch von

einer allgemeinen einfachen Zahlenbeziehung zwischen der Substitution des Chlors für Brom und derjenigen des Broms für Jod; aber die auf Gruppen analoger Metalle bezüglichen Zahlenwerthe liegen einander nahe.

	Cl für Br	Br für J
K	6600	18800
Na	7100	16500
$^1/_2$ Ca	9200	16500
$^1/_2$ Zn	5000	18000
$^1/_2$ Cd	4900	14200
$^1/_2$ Pb	5200	11000
$^1/_2$ $Cu(R_2)$	3400	—
$^1/_2$ $Cu_2(R_2)$	3900	7300
$^1/_2$ $Hg(R_2)$	2300	7300
$^1/_2$ $Hg_2(R_2)$	4200	—
Ag	2700	7500
$^1/_2$ $Pt(R_2)$	1500	—
$^1/_4$ $Pt(R_4)$	2500	—
$^1/_2$ $Sn(R_2)$	4700	—
$^1/_4$ $Sn(R_4)$	3700	—
$^1/_3$ As	3400	10100
$^1/_3$ P	7100	9800
$^1/_6$ Al_2	9400	15400
$^1/_4$ Si	9300	15400
$^1/_3$ Bo	11800	—
H	8500	14300.

Berthelot (1) zeigt in einer Mittheilung über die *Zersetzung der Wasserstoffsäuren durch die Metalle,* daſs auſser den Metallen (M) der alkalischen Erden und der Eisen-, Zink-, Cadmium- und Zinngruppe auch Blei, Kupfer, Silber und Quecksilber von Jodwasserstoff und Bromwasserstoff leicht, von Chlorwasserstoff etwas schwieriger angegriffen werden, in Uebereinstimmung mit der Theorie, denn die einschlägigen Bildungswärmen betragen :

(1) Compt. rend. **87**, 619; Chem. Centr. 1878, 824; Ann. chim. phys. [5] **16**, 433.

H+J Gas ...	— 800	H + Br Gas ...	+ 18500
M+J „ ...	+ 8500 bis 2800	M + Br „ ...	+ 100000 bis + 42000
$^1/_2$Pb+J „ ...	+ 26400	$^1/_2$Pb + Br „ ...	+ 38500
$^1/_2Cu_2$+J „ ...	+ 21900	$^1/_2Cu_2$ + Br „ ...	+ 30000
$^1/_2Hg_2$+J „ ...	+ 29200	$^1/_2Hg_2$ + Br „ ...	+ 39200
Ag+J „ ...	+ 19700	Ag + Br „ ...	+ 27700

H + Cl ...	+ 22000
M + Cl ...	+ 105000 bis 40000
$^1/_2$Pb + Cl ...	+ 41400
$^1/_2Cu_2$ + Cl ...	+ 33100
$^1/_2Hg_2$ + Cl ...	+ 40900
Ag + Cl ...	+ 29200.

Nur das Palladium und das Platin, mit den Bildungswärmen der Chlorüre 26300 und 22600, wirkten auf Chlorwasserstoff bei 550° nicht zersetzend ein. Diese Thatsache erklärt sich zugleich durch den geringen Betrag der Bildungswärme und durch die Unbeständigkeit der Chloride, welche bei der zur Wechselwirkung der Metalle und des Chlorwasserstoffgases nöthigen Temperatur nicht mehr bestehen. Die Einwirkung des Quecksilbers und des Silbers auf Chlorwasserstoff zwischen 550 und 800° ist durch die entgegengesetzten Reactionen begrenzt. Bei einstündigem Erhitzen von 13,5 g Quecksilber und 48 ccm reinem Chlorwasserstoff in einem Glasrohr auf möglichst hohe Temperatur erhielt Berthelot (1) etwas über 1 ccm Wasserstoff, also die Zersetzung von 0,05 des Chlorwasserstoffs.

Berthelot (2) hat die *gegenseitige Verdrängung der schwachen Säuren* untersucht, zunächst erinnernd an folgende Wärmeentwickelungen N durch Vereinigung verdünnter Kalilauge mit verschiedenen Säuren :

$^1/_2 K_2O$ verdünnt + HCy verdünnt ...	+ 3000	+ HCl verdünnt ...	+ 13700
„ „ + H_2S „ ...	+ 7700	+ NO_3H „ ...	+ 13800
„ „ + C_6H_6O „ ...	+ 7800	+ $C_2H_4O_2$ „ ...	+ 13300
„ „ + $^1/_2B_2O_3$ „ ...	+ 10000		
„ „ + CO_2 „ ...	+ 11000.		

(1) Compt. rend. 87, 673. — (2) Compt. rend. 87, 671; Chem. Centr. 1879, 12.

Die Säuren der ersten Columne werden aus ihrer Vereinigung mit den Alkalien vollständig oder nahezu vollständig verdrängt durch diejenigen der zweiten, wie früher gezeigt (1) wurde. Bezüglich des Verhaltens der schwachen Säuren zu einander fand Berthelot:

Cyanwasserstoffsäure und Borsäure:

CyK (1 Aeq. in 4 l) + $^1/_2 B_2O_3$ (1 Aeq. in 2 l) . . . + 4200 } N-N_1 = 7100
BO_2K „ + CyH „ . . . — 2900 } berechnet 7000.

Es findet eine Theilung statt, welche sich in dem einen Falle durch eine Entbindung, in dem umgekehrten durch eine Absorption von Wärme kund giebt, welch letztere aus der theilweisen Zersetzung der ins Spiel kommenden Salze durch Wasser entspringt.

Cyanwasserstoffsäure und Carbolsäure:

CyK (1 Aeq. in 4 l) + C_6H_6O (1 Aeq. in 2 l) . . . + 1400 } N-N_1 = 4850
C_6H_5KO „ + CyH „ . . . — 3450 } berechnet 4800.

Es findet eine Theilung statt nahezu in dem Verhältnifs 2:5. Die Verdünnung hat auf jedes der einzeln für sich genommenen Salze kaum merkliche Wirkungen.

Carbolsäure und Borsäure:

C_6H_5KO (1 Aeq. in 4 l) + $^1/_2 B_2O_3$ (1 Aeq. in 2 l) . . . + 2200 } N-N_1 = 2300
BO_2K „ + C_6H_6O „ . . . — 100 } berechnet 2200.

Die Theilung ist hier sehr schwach, indem die Borsäure nahezu ganz die Carbolsäure verdrängt.

Schwefelwasserstoff und Kohlensäure:

H_2S (1 Aeq. in 32 l) + CO_3KH (1 Aeq. in 4 l) . . . — 2900
H_2S „ + $2^2/_3$ CO_3KH „ . . . — 3400.

Die vollständige Verdrängung entspricht — 3300 cal. Demnach sättigt sich die Schwefelwasserstoffsäure in Gegenwart eines Ueberschusses des Dicarbonats fast vollständig; bei gleichen Aequivalenten nimmt sie ungefähr $^7/_8$ der Base in Beschlag.

(1) JB. f. 1872, 90.

Nach T. L. Phipson (1) erwärmt sich ein Stück *Chlorkalk* sehr stark vor der Oeffnung einer engen Röhre, aus welcher ein starker Strom von *Schwefelwasserstoff* austritt. Chlorgeruch tritt auf und ein sehr leichter Absatz von Schwefel auf dem Chlorkalkstück. Der Wasserstoff und der gröſste Theil des Schwefels des Schwefelwasserstoffs verbrennen auf Kosten des Sauerstoffs der unterchlorigen Säure, während deren Chlor frei wird.

A. Mitscherlich (2) berichtet von Seinen Beobachtungen über den *Verbrennungspunkt* (3) *von Gasen*. Von einem einzigen Verbrennungspunkt bei jeder Gasart läſst sich nicht wie bei festen Körpern oder Flüssigkeiten sprechen. Zunächst ist derselbe unabhängig von der Bereitungsweise der Gasarten, wenn dieselben nur vollständig rein sind, und bei vielen Gasarten, z. B. beim Wasserstoffe davon, ob er bei Zutritt von Licht nach Wochen oder sogleich benutzt wird. Abhängig ist er : 1) von der Form der Gefäſse, in denen die Verbrennung vor sich geht; 2) von dem Material der Wandungen derselben; 3) von der Menge des beigemischten Sauerstoffs; 4) von der Art und der Menge der etwa beigemischten Gasarten; 5) von dem Drucke.

F. Rosetti (4) hat *Flammentemperaturen* direct gemessen mittelst eines Eisenplatinelements, bestehend aus zwei in Porcellanröhrchen eingeschlossenen 0,3 mm dicken Drähten, deren hervorragende Enden auf etwa 2 mm lang vereinigt und hier mit zusammengesintertem Kaolin bedeckt sind. Die freien Enden der beiden Drähte sind an dicke Kupferdrähte gelöthet, welche zum Galvanometer führen. Die Graduation des Instruments wurde für niedrigere Temperaturen mittelst des Thermometers, für höhere, aber nicht über 825° reichende mittelst des Calorimeters erzielt. Da für die aus den Bestimmungen

(1) Compt. rend. **86**, 1196. — (2) Chem. Centr. 1878, 828 aus Tagebl. d. 51. Naturf.-Vers. zu Cassel, 1878, 143. — (3) JB. f. 1874, 59; f. 1877, 1032. — (4) Ber. 1877, 2054 (Corresp.); 1878, 809 (Corresp.) aus Instituto veneto [5] **4**; im Ausz. Dingl. pol. J. **229**, 194.

sich ergebende Curve namentlich der letztere Antheil fast geradlinig ist, so glaubte Rosetti die Curve in diesem Sinne ohne größeren Fehler verlängern zu können. — In einem kräftigen Bunsenbrenner treten auf 1 Vol. Gas etwa 2,2 Vol. Luft zu und das Temperaturmaximum der 17 cm langen Flamme ist 1360° im farblosen Flammenmantel, 1250° in der violetten Zone, während die innere blaue Flamme 1200° nicht erreicht. In dem 7 cm langen dunklen Flammenkegel beobachtete man 1 cm oberhalb der Brenneröffnung etwa 250°, 2 cm oberhalb derselben etwas über 400° bis zu 4 bis 5 cm Höhe, während in einer Höhe von 6 cm eine Temperatur von 650° beobachtet wurde. Gasflammen sind bei stärkerem Gasdruck allerdings viel größer, aber die entsprechenden Flammenzonen zeigen doch nahezu dieselbe Temperatur und bei bedeutend verschiedenem Druck ist die Temperaturdifferenz kaum größer als 20°. Die folgenden, in einem unten geschlossenen Bunsenbrenner verbrannten Mischungen von Gas und Luft, oder Stickstoff, oder Kohlensäure ergaben die beigesetzten Temperaturen für den heißesten Theil der Flamme:

1	Vol.	Gas und	2	Vol.	Luft	1260°
1	„	„ „	2½	„	„	1150
1	„	„ „	3	„	„	1116
1	„	„ „	1	„	Stickstoff	1180
1	„	„ „	1½	„	„	1240
1	„	„ „	2	„	„	1150
1	„	„ „	2½	„	„	1080
1	„	„ „	3	„	„	1040
1	„	„ „	4	„	„	960
1	„	„ „	½	„	Kohlensäure	1190
1	„	„ „	⅔	„	„	1170
1	„	„ „	1	„	„	1100
1	„	„ „	1½	„	„	1020
1	„	„ „	2	„	„	880
1	„	„ „	3	„	„	780.

Der Stickstoff, dessen specifische Wärme bei gleichem Volum nur 0,71 von derjenigen der Kohlensäure ist, kühlt also die Flammen viel weniger ab. Eine Mischung, welche 4 Vol. Luft

enthält, brennt in einem Bunsenbrenner nicht mehr, wohl aber in einem Leuchtbrenner. Die fächerförmige Flamme ergab ein Maximum von 958°. Eine Mischung von 4 Vol. Kohlensäure brennt nur in Berührung mit einer Flamme. Ferner wurde noch beobachtet :

in einem Stearinlicht			940°
in einer Locatellilampe			920
Petroleumlampe	ohne Cylinder	im leuchtenden Theil	920
		im rufsenden Rand	780
	mit Cylinder		1030
Alkohollampe	Alkohol von 0,912		1170
	„ „ 0,822		1180.

Es ist auffallend, dafs so grofse Unterschiede im Alkoholgehalt durch die Verdampfung entsprechend gröfserer Wassermengen nicht gröfsere Unterschiede in den erzeugten Temperaturen bewirken.

H. Debray (1) bespricht anläfslich der Untersuchung einer neuen Oxydationsstufe des Bleis (2) einige *Dissociationserscheinungen bei festen Körpern.* Man könne nicht sagen, dafs jede direct gebildete Verbindung bei einer gegebenen Temperatur einer durch eine bestimmte Spannkraft eines gasförmigen Zersetzungsproducts begrenzten Zersetzung unterliege. Damit diefs geschehe, müfsten die durch Wärme getrennten Bestandtheile des Körpers die Fähigkeit der Wiedervereinigung besitzen. In Wirklichkeit entsprechen die meisten direct erhaltenen Verbindungen dieser Bedingung. Aber in gewissen Fällen kann der Einflufs der Wärme den Zustand des Körpers ändern und ihn ungeeignet machen, Verbindungen einzugehen, welche er nach seiner Darstellung unter anderen Umständen bilden kann. So hat die Zersetzbarkeit des Kalkcarbonats stets gewisse Grenzen, wenigstens für Temperaturen, bei welchen die Kohlensäure unzersetzbar ist, weil der reine Kalk, wie stark er auch erhitzt sein mag, stets die Fähigkeit bewahrt, sich mit Kohlensäure zu

(1) Compt. rend. **86**, 517. — (2) Siehe diesen JB. unter anorganischer Chemie.

verbinden. Die Zersetzung des Magnesiahydrats wird begrenzt oder unbegrenzt sein, je nach den Temperaturverhältnissen, unter welchen man dieselbe bewirkt. Bei wenig hoher Temperatur bewahrt die aus der Verbindung abgeschiedene Magnesia die Eigenschaft, sich mit Wasser zu verbinden; das Magnesiahydrat ist sonach vergleichbar dem Calciumcarbonat. Aber bei einer hohen Temperatur verliert die Magnesia die Fähigkeit der Vereinigung mit Wasser, keine Wasserdampfspannung kann seiner Zersetzung eine Grenze stecken. Sonach ist bei hoher Temperatur das Magnesiahydrat vergleichbar dem Carbonat oder Sesquioxyd des Bleis, welch letzteres sich in Sauerstoff und Mennige zersetzt, die unfähig ist, sich wieder zu oxydiren, sich also unter dem Einfluſs der Wärme verhält wie das Bleicarbonat und jede andere indirecte Verbindung von abscheidbaren Bestandtheilen, die man unter keiner Bedingung der Temperatur und des Drucks wieder vereinigen kann. Bringt man solche Körper auf die Temperatur des Beginns der Spaltung, so zersetzen sie sich vollständig, wenn man dieselben genügend lange auf dieser Temperatur erhält. Die Schnelligkeit dieser Zersetzung nimmt mit der Temperatursteigerung zu und wird in keinem durch einen noch so groſsen Druck des entbundenen Gases begrenzt.

J. Guareschi (1) hat die Untersuchungen über die *anomale Dampfdichte* und die dabei in's Spiel kommende *Dissociation* in Rücksicht auf die Allgemeingültigkeit des Avogadro-*schen Gesetzes* zusammengestellt.

Moitessier und R. Engel (2) haben versucht, die Streitfrage über die *Dissociation des Chloralhydrats* zu entscheiden durch die Untersuchung des Verhältnisses der Dampfspannung desselben beim Siedepunkt zu dem atmosphärischen Druck. Das Chloralhydrat wurde in den kürzeren Schenkel einer ge-

(1) Estratta dalla Seria 3. Tomo VIII. delle Memorie dell' Accademia delle Scienze dell' Instituto di Bologna, e letta nella Sessione 17 Maggio 1877; pag. 1—81. — (2) Compt. rend. **86**, 971; im Ausz. Ann. Phys. Beibl. **2**, 637.

bogenen Röhre eingebracht, der geschlossen und mit Quecksilber so gefüllt war, daſs das Niveau des letzteren in dem offenen Schenkel unter der Spitze des geschlossenen Schenkels lag. Beim Erwärmen in einer Chlorcalciumlösung von der Temperatur des Siedepunkts des Chloralhydrats ergab sich eine Dampfspannung von etwa 814 mm, welche beträchtlich höher war als der Druck der Atmosphäre. Diese Thatsache läſst sich nur durch die Annahme erklären, daſs das Chloralhydrat dissociirt ist.

L. Troost (1) stellt die Beweiskraft der vorbesprochenen Untersuchung in Abrede. Er giebt für den Druckunterschied als Gründe an : den Siedeverzug von Flüssigkeiten unter dem Druck der Atmosphäre; die Gegenwart eines flüchtigeren Körpers, wie des Chlorals, welches in einer gewissen Menge neben Wasser in dem sogenannten Chloralhydrat enthalten sei (2); den Umstand, daſs nach Regnault (3) die Siedetemperatur bei Bestimmungen nach der dynamischen Methode höher ausfalle als nach der statischen.

Ad. Wurtz (4) hat eine weitere Versuchsreihe zur Bestätigung der *Dissociation des Chloralhydratdampfs* mitgetheilt. Durch die frühere Versuchsreihe hatte Derselbe (5) gezeigt, daſs das krystallisirte oxals. Kalium in einer Atmosphäre von Chloralhydrat sein Krystallwasser nicht verliert, vorausgesetzt daſs die Wasserdampfspannung in dieser Atmosphäre gleich oder höher sei als die Dissociationsspannung des Oxalats bei der Versuchstemperatur, sondern sich gerade so verhält wie in einem Gemenge von Luft mit Wasserdampf von gleicher Spannung, wie in dem als vollständig gespalten vorausgesetzten Dampf des Chloralhydrats. Aus diesem Verhalten wurde auf die vollständige Dissociation des Chloralhydratdampfs geschlossen. Dieser Schluſs wird nun bestätigt durch eine Reihe von in umgekehrter Richtung ausgeführten Versuchen, welche zeigen :

(1) Compt. rend. **86**, 1021. — (2) Siehe Troost, JB. f. 1877, 148 und 149. — (3) Mémoires de l'Académie des Sciences t. **26**, p. 341. — (4) Compt. rend. **86**, 1170; Chem. Centr. 1878, 427. — (5) JB. f. 1877, 143.

1. dafs trockenes Kaliumoxalat wieder Wasser aufnimmt sowohl bei 100° als auch bei 79° in einer künstlichen feuchten Atmosphäre, deren Wasserdampfspannung merklich höher ist als die Dissociationsspannung des wasserhaltigen Salzes bei der Versuchstemperatur; 2. dafs das trockene Salz gleicherweise Wasser wieder aufnimmt in einer Atmosphäre von Chloralhydrat, dessen Wasserdampfspannung die nämliche ist wie in der künstlichen Atmosphäre, unter der Voraussetzung einer Spaltung des Chloralhydrats in wasserfreies Chloral und Wasser. Die Berechtigung dieser Annahme ergiebt sich eben aus dem in beiden Fällen gleichen Ergebnifs. Wurtz theilt die einzelnen Ergebnisse Seiner häufigen Beobachtungen während der in Hofmann'schen Röhren ausgeführten Versuche von vielstündiger Dauer mit, bei welchen die früher (1) schon erwähnten Vorsichtsmafsregeln angewandt wurden. Derselbe (2) hat auch die Dissociationsspannung des wasserhaltigen Kaliumoxalats bei 79° nach Anbringung aller Correcturen zu 37 mm gefunden durch 31 Stunden lang fortgesetzte Beobachtungen, während Troost 53 mm angiebt. Nach den Ergebnissen der angestellten Untersuchungen schliefst Wurtz auf eine vollständige Dissociation des Chloralhydratdampfs.

L. Troost (3) theilt mit, dafs Er nach neuen, mit Seinen (4) alten übereinstimmenden Untersuchungen Seine Schlufsfolgerungen aufrecht erhalten dürfe und auch die Dissociationsspannung des neutralen Kaliumoxalats bei 78° wiederholt zu 53 mm gefunden habe.

Alex. Naumann (5) hat die Dichte und Zersetzung des Dampfs der *Untersalpetersäure* unterhalb ihres Siedepunkts bei verschiedenem Druck untersucht, in der Absicht, den *Einflufs des Drucks auf die Dissociation* kennen zu lernen. Die Beobachtungen wurden 1871 bei Lufttemperaturen des Versuchszimmers unter theilweiser Mitbenutzung der damaligen Januar-

(1) JB. f. 1877, 144. — (2) JB. f. 1877, 142. — (3) Compt. rend. 86, 1396. — (4) JB. f. 1877, 142. — (5) Ber. 1878, 2045.

kälte angestellt. Das Vacuum war für einen Theil der Versuche durch eine kolbenförmige Erweiterung der Glasröhre auf 200 bis gegen 400 ccm vergrößert. Die nachstehende Tabelle enthält die Versuchsergebnisse. Der Zersetzungsgrad ist in Procenten berechnet nach der früher von Naumann (1) entwickelten Formel $p = \frac{100\,(d - D)}{D}$, worin d die der Formel N_2O_4 entsprechende theoretische Dampfschichte 3,18 und D die jeweilig beobachtete Dichte bezeichnet.

Gewicht g	Volum ccm	Temperatur	Druck mm	Dichte	Zersetzungsgrad Proc.
0,0977	152	— 6°	125,5	3,01	5,6
0,1218	192	— 5	123	2,98	6,7
0,0602	142,5	— 3	84	2,92	8,9
0,1074	140	— 1	153	2,87	10,8
0,1815	198	+ 1	138	2,84	11,9
0,0968	139	+ 2,5	145	2,84	11,9
0,1684	204,5	+ 4	172,5	2,85	11,6
0,0987	135,5	+ 10,5	163	2,73	16,5
0,1766	206	+ 11	190	2,76	15,2
0,1500	201,5	+ 14,5	175	2,63	20,9
0,1413	147	+ 16	228,5	2,65	20,0
0,2376	248,5	+ 16,5	224	2,57	23,7
0,1430	203	+ 16,8	172	2,55	24,7
0,1002	144,5	+ 17,5	172	2,52	26,2
0,2721	225,5	+ 18	279	2,71	17,3
0,2058	388	+ 18,5	136	2,45	29,8
0,2124	165	+ 20	301	2,70	17,8
0,1431	239,5	+ 20,8	153,5	2,46	29,3
0,1461	242	+ 21,5	161	2,38	33,7
0,1382	382,5	+ 22,5	101	2,28	39,0
0,1196	287	+ 22,5	136,5	2,35	35,3

Nach vorstehender Beobachtungsreihe tritt bei gleicher Temperatur mit abnehmendem Druck eine Zunahme der Zersetzung ein, wie bei gleichem Druck mit zunehmender Temperatur. Man muſs daher schlieſsen, daſs mit abnehmendem Druck auch

(1) JB. f. 1867, 84.

die Zersetzungstemperatur, die Temperatur der halbvollendeten Zersetzung, niedriger zu liegen kommt. Ferner bedingt bei den Versuchen bei 18° und 18,5° sowie bei 20° und 20,8°, also bei je nahezu gleichen Temperaturen, der Rückgang des Drucks bis zur Hälfte, um ungefähr 150 mm, eine Abnahme der Zersetzung etwa von 29,5 Proc. auf 17,5 Proc. Die nämliche Abnahme der Zersetzung erfordert bei gleichbleibendem Druck einer Atmosphäre gemäfs den Dichtebestimmungen von H. Deville und Troost eine Temperaturabnahme von etwa 40° auf 20° (1). Bei gleichem Druck nehmen die auf Temperaturerhöhungen um gleich viel Grade bezogenen Zersetzungszuwachse mit steigender Temperatur zu, wie die Quotienten der Zersetzungsunterschiede durch die Temperaturunterschiede erkennen lassen. Dieses Verhalten entspricht dem allgemeinen Gesetz des Dissociationsgangs (2), da in den vorliegenden Fällen die Zersetzungstemperatur, welche 50 Proc. zersetzter Verbindung zeigen würde, noch nicht erreicht ist. Mit der Annäherung an die Zersetzungstemperatur, an die Temperatur der halbvollendeten Zersetzung, vergröfsert sich der Einflufs einer gleichen Druckänderung im Vergleich zu demjenigen der Temperaturänderung, wie bei vergleichender Heranziehung der Bestimmungen von H. Deville und Troost (3) bei gleichem Zersetzungsgrad die Quotienten der Druckunterschiede durch die Temperaturunterschiede zu ersehen gestatten (4).

G. Salet (5) hat zur Bestimmung der Dichte des *Schwefelammoniumdampfs* auf ein Volum Schwefelwasserstoff zunächst ein Vol. Ammoniak und hierauf ein zweites Vol. des letzteren einwirken lassen und in keinem Falle eine Contraction beobachten können.

(1) Vgl. JB. f. 1868, 72. — (2) Naumann, JB. f. 1868, 72 unten. — (3) JB. f. 1868, 72. — (4) Eine vollständige Spaltung der Untersalpetersäure bei 27° und den sehr geringen Drucken von 35 mm und von 16 mm ist neuerdings beobachtet worden von Troost, dieser JB. S. 34 u. 52. — (5) Compt. rend. **86**, 1080.

Tieftrunk (1) beruft sich zur Erklärung des Auftretens von Naphtalindampf im Leuchtgas auf die *Dissociation der Ammoniaksalze,* von welchen nach Alex. Naumann (2) das carbaminsaure Ammonium schon bei — 15° eine Dissociationsspannung von 2,6 mm besitze. Das in Folge der beim Abkühlen nur langsam vor sich gehenden und jedenfalls nicht vollständigen Vereinigung von Kohlensäure und Ammoniak sowie der Dissociation anderer Ammoniaksalze, wie des Cyanammoniums, im Leuchtgas vorhandene Ammoniak besitze aber in höherem Grade die Fähigkeit Naphtalin zu verdampfen, als die Luft oder das Wasserstoffgas.

Isambert (3) hat die *Dissociationsspannung des Chlorhydrats* ermittelt. Als Manometerflüssigkeit wurde Quecksilber benutzt, auf welches etwas Schwefelsäure gebracht war, wonach das Quecksilber nicht merklich angegriffen wurde.

Temperatur	Spannung	Temperatur	Spannung
0°	230 mm	8,8°	772 mm
3,3	375	9,1	776
3,6	400	9,5	793
5	481	10,1	832
5,7	530	11	950
5,9	545	11,5	1015
6,6	571	11,7	1032
7,2	595	12,9	1245
7,6	644	14,5	1400
8	671		

H. Sainte-Claire Deville und H. Debray (4) haben die *Dissociation der Oxyde der Platingruppe* untersucht. Das Platin unterscheidet sich von allen es in seinem Mineral begleitenden Metallen dadurch, dafs es sich unter keinen Umständen direct mit Sauerstoff vereinigt. Osmium und Ruthenium verbinden sich direct mit Sauerstoff; das Oxydationsproduct ist

(1) J. für Gasbeleuchtung und Wasserversorgung 1877. — (2) JB. f. 1871, 116. — (3) Compt. rend. **86**, 481. — (4) Compt. rend. **87**, 441; Chem. Centr. 1878, 682; Phil. Mag. [5] **6**, 394.

flüchtig und bildet sich bei den höchsten Temperaturen. Rhodium, Palladium und Iridium verbinden sich beim Erhitzen auf nicht allzu hohe Temperatur mit Sauerstoff, aber ihre Oxyde zersetzen sich bei hinreichender Hitze und gestatten dadurch die Erforschung ihrer *Dissociationsspannungen* bei verschiedenen Temperaturen. In dieser Hinsicht lieferte zunächst das *Iridiumoxyd* folgende Ergebnisse :

Temperatur	Dissociationsspannungen
822,8°	5 mm
1003,3	203,3
1112,0	710,7
1139,0	745,0.

Nimmt man bei einer bestimmten Temperatur und Spannung Sauerstoff weg mittelst der Geifsler'schen Pumpe, so stellt sich die anfängliche Spannung wieder her, so lange noch unzersetztes Iridiumoxyd übrig ist. Steigt die Temperatur über 1139° hinaus, so übertrifft die Spannung in Folge der Dissociation bald diejenige der Atmosphäre und der Sauerstoff entwickelt sich rasch durch das Quecksilber hindurch. Nach Beendigung jeder Entwicklung und Erkaltung der Porcellanröhre findet man in dem Näpfchen, welches das Oxyd enthielt, metallisches Iridium, reducirt durch die alleinige Wirkung der Wärme. Da die Spannung des Sauerstoffs in der Luft ungefähr 152 mm beträgt, so folgt aus obigen Zahlen, dafs bei einer noch unterhalb 1003° liegenden Temperatur und bei jeder höheren das Iridiumoxyd sich in freier Luft zersetzt, also das Iridium durchaus unoxydirbar ist. Nach dem Zerbrechen der Porcellanröhre, in welcher das Oxyd erhitzt wurde, findet man die kälter gebliebenen Enden mit einer dünnen Schicht von blauem Iridiumoxyd überzogen, was eine geringe Flüchtigkeit dieses Oxyds erweist bei den verhältnifsmäfsig niedrigen Temperaturen, bei welchen es bestehen kann.

Nach Isambert (1) giebt *Baryumcarbonat* Kohlensäure ab in der Hitze eines mit Holzkohle gespeisten Glühofens beim

(1) Compt. rend. **86**, 332.

Ueberleiten eines trockenen indifferenten Gases. Dabei ist als ein Minimalwerth der Kohlensäurespannung 22 mm Quecksilberhöhe zu betrachten.

Ph. de Clermont und J. Frommel (1) haben die *Dissociation von Metallsulfiden* untersucht. Die Sulfide bilden bei Berührung mit Wasser zunächst Hydrate, welche sich dann unter Abgabe von Schwefelwasserstoff dissociiren, ohne dafs das Wasser, in welchem sie suspendirt sind, chemisch mitwirkt. Das *Sulfür* des *Arsens* dissociirt sich schon bei 22°, dasjenige des *Eisens* bei 56°, dasjenige des *Silbers* bei 89° und dasjenige des *Antimons* bei 95°. Die Dissociation des *Arsensulfürs* beim Sieden mit Wasser bietet gewisse Eigenthümlichkeiten. Die anfangs reichliche Entwicklung von Schwefelwasserstoff vermindert sich allmählich durch die Bildung eines Oxysulfürs von geringerer Dissociationsspannung, welches sich zwar langsamer zersetzt, aber doch vollständig bis zur Entfernung von allem Sulfür. Die beiden Varietäten der arsenigen Säure wirken nicht in gleicher Weise auf Arsensulfür. Dieses zersetzt sich schneller nach dem Zusatz von krystallisirter arseniger Säure, als wenn man von der Dissociation des Arsensulfürs selbst stammende arsenige Säure zufügt, welche glasige Säure ist. Das durch Schmelzen erhaltene künstliche Arsentrisulfür zersetzt sich bei Gegenwart von Wasser nur schwach, das natürliche hat eine gröfsere Dissociationsspannung. Der natürliche krystallisirte Realgar gab anfangs eine gewisse Menge Schwefelwasserstoff, dessen Entwicklung aber bald ganz aufhörte und daher wohl einer geringen Beimengung von Auripigment zuzuschreiben ist, während das Disulfid sich nicht zu zersetzen scheint. Arsenpentasulfid konnte in keinem Falle völlig rein dargestellt werden, weder durch Fällung der Arsensäure noch durch solche der Arseniosulfide, und als Dissociationsproducte wurden immer nur arsenige Säure nnd Schwefel und keine Arsensäure erhalten, welche letztere beim Bestehen von Arsen-

(1) Compt. rend. **87**, 330; Bull. soc. chim. [2] **30**, 145.

pentasulfid zu erwarten gewesen wäre gemäſs der Gleichung $As_2S_5 + 5 H_2O = As_2O_5 + 5 H_2S$.

G. Wiedemann (1) hat von neuem die *Dissociation der gelösten Eisenoxydsalze* erforscht, Sich stützend auf das verschiedene magnetische Verhalten des mit Säuren verbundenen und des colloïd gelösten Eisenoxyds (2). Das Verhältniſs des Magnetismus des gebundenen und des colloïden Eisenoxyds wurde im Mittel verschiedenartiger Versuche jetzt (3) zu 1 : 0,16 gefunden. — Was den *Einfluſs der Verdünnung* auf die Dissociation der Eisenoxydlösungen anlangt, so blieb innerhalb gröſserer Concentrationen der Atommagnetismus des Eisens im *Eisenchlorid* nahezu constant; nur geringe Mengen des letzteren sind dissociirt. Bei gröſseren Verdünnungen steigt dagegen die dissociirte Menge des Eisenchlorids ziemlich schnell, so daſs bei mittleren Temperaturen von etwa 20° in einer Lösung, die etwa in 100 ccm nur 1 g Eisen enthält, bereits ungefähr 10 Proc. des Eisenoxyds im colloïden Zustande in der Lösung vorhanden sind. Dagegen wird das Eisenchlorid bei seiner Lösung in Alkohol selbst bei ziemlich bedeutender Verdünnung nicht merklich dissociirt. Eine Lösung von gleichen Aequivalentmengen *Eisenoxyd* und *Salpetersäure*anhydrid (Fe_2O_3 und $3 N_2O_5$) ist, wie ihr relativ geringer Magnetismus zeigt, schon bei ziemlicher Concentration dissociirt, und diese Dissociation nimmt mit steigender Verdünnung zu, wenn auch weniger als beim Eisenchlorid. Eine neutrale Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd ($Fe_2O_3 + 3 SO_3$), erhalten durch Zusatz einer berechneten Menge Schwefelsäure zu einer basischen Lösung von *schwefelsaurem Eisenoxyd* von bekanntem Gehalt ist noch mehr dissociirt und enthält relativ mehr colloïd gelöstes Eisenoxyd, als die neutrale Lösung von salpetersaurem Eisenoxyd. Dementsprechend ändert sich die Dissociation des Salzes mit der Verdünnung der Lösung ebenfalls noch weniger als die

(1) Ann. Phys. [2] **5**, 45 bis 83. — (2) Vgl. JB. f. 1874, 100. — (3) Vgl. JB. f. 1874, 101.

des letzteren. Bei der Verdünnung von einem Gehalte von 0,57 bis 0,07 g Eisen in 10 ccm der Lösung, also bis auf das achtfache, bleibt die dissociirte Menge Eisenoxyd etwa 25 Proc. und die mit Schwefelsäure verbundene etwa 75 Proc. der Gesammtmenge des Eisenoxyds. Bei sehr stark concentrirten Lösungen sank indeſs die dissociirte Menge Eisenoxyd bis auf etwa 11 Proc. Ganz ähnliche Resultate ergeben Lösungen von *Ammoniumeisenalaun*. Das in dem Alaun enthaltene Alkalisalz hat keinen wesentlichen Einfluſs, so daſs wahrscheinlich der Eisenalaun in seiner Lösung völlig in schwefelsaures Alkali und in schwefelsaures Eisenoxyd zerlegt ist (1), welches letztere Salz sich dann für sich theilweise dissociirt. — Bezüglich des *Einflusses der Temperatur* auf die Dissociation der Eisenoxydsalze fand Wiedemann, daſs eine concentrirte *Eisenchlorid*lösung beim Erwärmen bis zu etwa 60° nicht merklich dissociirt wird. Dagegen steigt in einer Lösung von *salpetersaurem Eisenoxyd* die Menge des dissociirten Eisenoxyds ziemlich proportional der Temperaturerhöhung, in einer solchen von *schwefelsaurem Eisenoxyd* aber langsamer. — Die Bindung des Eisenoxyds durch *verschiedene Mengen Säure* ist für verschiedene Säuren sehr verschieden. In einer mit mehr oder weniger *Chlorwasserstoffsäure* versetzten und nicht zu verdünnten Lösung von colloïdem Eisenoxyd ist stets die ganze Menge der Säure mit einer äquivalenten Menge Eisenoxyd verbunden, soweit letzteres in genügender Menge vorhanden ist. Bei Salpetersäure oder Schwefelsäure haltenden Lösungen von viel Eisenoxyd wächst die Menge des gebildeten Salzes bei Zusatz von immer mehr Säure; aber selbst bei Gegenwart sehr bedeutender Säuremengen bestehen stets noch groſse Mengen von Eisenoxyd frei in der Lösung neben freier Säure fort. Bei gleichen Aequivalentmengen von Salpetersäure und Eisenoxyd sind etwa 80 Proc. beider verbunden;

(1) Favre und Valson, JB. f. 1872, 83, sind schon früher durch Bestimmungen von Lösungswärmen zu dem Ergebniſs gelangt, daſs die Alaune nicht aus ihren constituirenden Bestandtheilen innerhalb einer wässerigen Lösung entstehen.

bei $1^1/_2$ Aeq. Säure auf 1 Aeq. Oxyd bleiben immer noch 11 Proc. des letzteren frei. Bei 8 Aeq. *Weinsäure* sind noch 26,6 Proc. des Aequivalents Eisenoxyd dissociirt. Bei steigendem Zusatz von Schwefelsäure zu einer basischen Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd wächst, abweichend von dem Verhalten der Salpetersäure, die Menge des gebildeten schwefelsauren Eisenoxyds erst etwas schneller als dem Zuwachs an Schwefelsäure entspricht, bis bei Anwendung gleicher Aeq. der Säure und des Oxyds 75 Proc. gebunden sind; dann steigt die Menge des gebildeten Salzes bei weiterem Zusatz von Säure mmer langsamer; das gebundene Eisenoxyd beträgt bei $1^1/_2$ Aeq. Säure etwa 86, bei 2 Aeq. Säure etwa 96 Proc. des 1 Aeq. Oxyd. — Auch der Austausch von Eisenoxydsalzen und *anderen Salzen* liefs sich aus der Veränderung des der Gewichtseinheit Eisen in der Lösung zukommenden Magnetismus ableiten. Das Eisenchlorid verhielt sich gegen die seiner Lösung zugefügten Salze sehr verschieden. Die *salpetersauren Salze* des Kaliums, Natriums, Ammoniums tauschen merkwürdigerweise mit dem Eisenchlorid kaum ihre Bestandtheile aus, selbst bei bedeutenden Mengen der ersteren. Die dissociirten Mengen des Eisenchlorids sind fast die gleichen, wie bei Verdünnung seiner Lösung mit Wasser allein. Auch bei Zusatz von *chlorsaurem Natron* ist der Austausch nicht bedeutend. Eine viel bedeutendere Umsetzung findet durch Beifügung von *schwefelsauren Salzen* zur Eisenchloridlösung statt. Am stärksten ist der Austausch mit schwefelsaurem Mangan, schwächer der Reihe nach mit schwefelsaurem Kupfer; schwefelsaurem Ammon; schwefelsaurem Natron; mit schwefelsaurem Zink und schwefelsaurer Magnesia; endlich mit schwefelsaurem Nickel und Kobalt. In hohem Grade erfolgt die Umsetzung der Bestandtheile zwischen *essigsauren* Salzen und Eisenchlorid. In einer Lösung von 1 Aeq. essigsaurem Kali oder Natron und 1 Aeq. Eisenchlorid ist ebensoviel Eisenoxyd, nämlich 82 Proc., colloïd gelöst wie in einer reinen Lösung von essigsaurem Eisenoxyd von gleichem Eisengehalt. Beim Erwärmen dieser Lösung dissociirt sich das gebildete essigsaure Eisenoxyd noch weiter und alles Eisenoxyd fällt aus der

Lösung nieder. Hierauf beruht ja die bei Analysen so häufig vorgenommene Abscheidung des Eisenoxyds aus Lösungen durch Zusatz von essigsaurem Natron und Erhitzen. — Weder bei den Oxyden des Chroms, noch bei denen des Nickels, Kobalts, Kupfers, Mangans konnte bisher eine ähnliche lösliche Modification mit schwächerem Magnetismus wie beim Eisenoxyd nachgewiesen werden. Somit sind die magnetischen Untersuchungen vorläufig auf die Eisenoxydsalze beschränkt.

Elektrisch-chemische Untersuchungen.

H. Fritsch (1) theilt Versuche über die *Erregung der Elektricität durch Druck und Reibung* mit. Kalkspath wird durch Druck nur auf denjenigen Flächen elektrisch, wo er mit fremden Körpern sich berührt. Zink-, Kupfer-, Messingplatten, mit dem Violinbogen in Transversalschwingungen versetzt, wurden negativ; wenn sie nicht tönten, positiv. Kupferplatten mit weifser Seide gepeitscht wurden positiv bei senkrechtem Schlag, negativ bei streifendem. Leichte Reibung des Randes machte negativ, starke positiv. Eine Hartgummiplatte wurde durch langsamen Strich mit einem festgefalteten Leinentuch negativ, durch einen schnellen positiv. Weifse Seide macht den Hauptblätterdurchgang von Gyps positiv, den secundären negativ. Für die vielen Verschiedenheiten, die sich auch sonst noch ergaben, liefsen sich keine Regeln auffinden.

E. Dorn (2) bringt neue Beobachtungen über *die beim Durchströmen des Wassers durch Röhren erzeugten elektrischen Ströme*, aus denen hervorgeht, dafs Ströme auch in weiten Röhren entstehen, dafs sie von der Beschaffenheit der Röhrenwände abhängig und dem Druck proportional sind. E. Edlund (3)

(1) Ann. Phys. [2] **5**, 143. — (2) Ann. Phys. [2] **5**, 20. — (3) Ann. Phys. [2] **3**, 489.

und H. Haga (1) besprechen die Abweichung Ihrer bezüglichen Resultate (2).

F. Braun (3) hat eine wichtige Arbeit über die *Elektricitätsentwicklung als Aequivalent chemischer Processe* veröffentlicht. Nachdem Er den Satz bewiesen, daſs Wärme niemals ihrer ganzen Menge nach in elektrische Strömung umgesetzt werden kann, sondern höchstens bis zu demselben Betrage, bis zu welchem sie auch in mechanische Arbeit überführbar ist, betrachtet Er den Vorgang der Bildung eines Salzes aus Säure und Basis in einer unpolarisirbaren Combination als umkehrbaren Kreisproceſs, wobei die aus Wärme erzeugte Arbeitsmenge eine Function der höchsten bei der Elektrolyse vorkommenden Temperatur ist. Es ergiebt sich daraus, daſs z. B. im Daniell'schen Element die elektromotorische Kraft nicht gleich der Differenz der Wärmetönungen bei der Verbindung von (Zn, SO_4) und von (Cu, SO_4) ist, sondern daſs wenn man die Wärmetönungen mit W bezeichnet, die elektromotorische Kraft :

$$E = W\,(Zn, SO_4)\,f(t) - W\,(Cu, SO_4)\,\varphi(t)$$

ist, worin $f(t)$ und $\varphi(t)$ zwei den betreffenden Verbindungen eigenthümliche Functionen der Temperatur sind. — Für die elektromotorische Kraft inconstanter Ketten leitet Braun den vorläufig nur als annähernd richtig hingestellten Satz ab : Bildet man die Summe der potenziellen Energieen des einen Metalls zu den beiden Ionen des Elektrolyts, desgleichen die entsprechende Summe für das andere Metall, so ist die Differenz dieser Summen gleich der elektromotorischen Kraft der offenen einfachen Kette.

W. E. Ayrton und J. Perry (4) haben durch sehr sorgfältige Versuche von Neuem nachgewiesen, daſs die elektromotorische Kraft einer Kette die algebraische Summe aller Spannungsdifferenzen der sich berührenden Körper ist. Folgende fünf Combinationen zeigen, mit welchem Grade der Genauigkeit dieſs stattfindet. Es wurden untersucht : I. Eine Daniell'sche

(1) Ann. Phys. [2] **5**, 287. — (2) JB. f. 1877, 154. — (3) Ann. Phys. [2] **5**, 182. — (4) Lond. R. Soc. Proc. **27**, 196.

Kette mit reiner gesättigter Kupfersulfatlösung als erster (F_1) und nahezu reiner gesättigter Zinksulfatlösung als zweiter Flüssigkeit (F_2). II. Daniell mit destillirtem Wasser (F_2) und reiner gesättigter Kupfersulfatlösung (F_1). III. Daniell mit sehr verdünnter Zinksulfatlösung und etwas unreiner gesättigter Kupfersulfatlösung (F_1). *S* ist die Summe der Spannungsdifferenzen und *E* die direct bestimmte elektromotorische Kraft :

Element	(CuF_1)	+ (F_1F_2)	+ (F_2Zn)	+ (ZnCu)	= *S*	*E*
I.	0,028	− 0,033	+ 0,358	+ 0,750	= 1,103	1,068 bis 1,081
II.	0,028	+ 0,071	+ 0,126	+ 0,750	= 0,975	0,995
III.	0	+ 0,063	+ 0,177	+ 0,750	= 0,990	1,010.

Die einfache Combination Kupfer, nahezu reine gesättigte Zinksulfatlösung und Zink gab :

$$-0{,}113 + 0{,}358 + 0{,}750 = 0{,}995 \qquad E = 1{,}000.$$

Dieselbe mit destillirtem Wasser als Flüssigkeit :

$$0{,}074 + 0{,}126 + 0{,}750 = 0{,}950 \qquad E = 0{,}832 \text{ bis } 0{,}942.$$

Zwischen den beiden vorgenannten Autoren (1) und R. B. Clifton (2) hat eine Prioritätserörterung wegen der von dem Ersteren früher veröffentlichten Resultate (3) stattgefunden. Dieselbe bietet sachlich nichts Neues.

F. Streintz (4) hat die *elektromotorische Kraft von Metallen in den wässerigen Lösungen ihrer Sulfate, Nitrate und Chloride* durch elektrometrische Messung bestimmt. Zunächst wurden immer je zwei Metalle jedes in seiner *Sulfat*lösung combinirt, indem die Lösungen durch schwach angesäuertes Wasser in Verbindung gesetzt wurden. Abhängigkeit von der Concentration der Lösung war nur bei starker Verdünnung zu bemerken, deren Anwendung vermieden wurde. Indem die elektromotorische Kraft von Zink in Zinkvitriol gegen Kupfer in Kupfervitriol $Zn_sCu = 100$ gesetzt wurde, entstanden die Zahlen der ersten Columne der Tabelle; die Kraft derselben Metalle in den *Nitrat*lösungen = 100 gesetzt giebt die zweite

(1) Phil. Mag. [5] **5**, 219. — (2) Phil. Mag. [5] **5**, 367. — (3) JB. f. 1877, 149. — (4) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **77**, 410.

Columne und die in den *Chlorid*lösungen = 100 gesetzt die dritte Columne. Beide letztere Columnen bezeichnen die Spannung sofort nach Zusammenstellung der Combination; nach längerem Eintauchen traten hier meist kleine Aenderungen ein. Die elektromotorische Kraft von Zink und Kupfer in den Sulfaten zeigte zu der in den Nitraten, zu der in den Chloriden und zum gewöhnlichen Daniell das Verhältniſs 100 : 99,3 : 90,7 : 101.

	Sulfate	Nitrate	Chloride
Mg Zn	67,0	58,1	80,0
Mg Cu	167,5	159,1	180,4
Zn Al		38,9	16,5
Al Cu		60,7	84,5
Zn Cd	32,6	17,5	20,2
Cd Cu	67,6	81,8	79,6
Zn Fe		41,7	45,9
Fe Cu		57,3	53,5
Zn Sn	44,3	25,6	52,0
Sn Cu	55,6	74,8	48,7
Zn Bi	83,5	74,8	61,9
Bi Cu	16,5	25,7	37,0
Zn Co	70,2	67,6	73,1
Co Cu	29,4	34,0	27,4
Zn Sb			80,9
Sb Cu			19,2
Zn Ni		82,6	108,9
Cu Ni		17,4	9,0
Zn Hg	132,8		113,2
Cu Hg	33,0		13,4
Zn Pt			157,7
Cu Pt			57,4
Zn Au			195,0
Cu Au			94,4
Zn Pb		40,0	
Pb Cu		60,8	
Zn Ag	132,6	142,0	
Cu Ag	33,6	42,1	
Zn Cu	100,0	100,0	100,0

W. E. Ayrton und J. Perry (1) haben aus Magnesium, Quecksilber und Platin ein *Element* zusammengesetzt, das keinen Elektrolyt enthält und doch eine elektromotorische Kraft von fast $1^1/_2$ Daniell besitzt. Die Autoren halten die chemische Arbeit bei der Bildung des festen Magnesiumamalgams auf der Contactfläche für das Aequivalent der Stromerregung.

Dieselben (2) haben auch die *elektromotorische Kraft* von Kupfer und Zink mit schlechten Leitern als Erregern untersucht. Paraffin giebt bei einigen Graden über dem Schmelzpunkt eine Spannung, die gleich der Differenz zwischen Zink und Kupfer (=0,75 Volts) ist. Guttapercha gab bei steigender Temperatur bis zu 0,789 Volts. Ebonit gab keine Ladung, so lange es nicht durch die Hitze zersetzt wurde. Kautschuk bei 190° gab 0,17, bei 100° 0,36; Schellack bei höheren Temperaturen als 28° constant 1,12 Volts.

E. Riecke (3) hat die *elektromotorische Kraft des* Grove-*schen Elementes* ausgedrückt in den Einheiten von Siemens und Weber = 19,80 gefunden.

O. J. Lodge (4) beschreibt eine *Form des* Daniell'*schen Elements,* die sich besonders zur Normaleinheit für elektromotorische Kraft eignet.

H. C. Russel (5) hat das gewöhnliche *Element mit saurem chroms. Kalium* dadurch constanter gemacht, daſs Er die Lösung langsam (1 Tropfen in der Secunde) von oben zuträufeln läſst, während der Ueberschuſs durch ein auf den Grund reichendes Rohr abträufelt.

A. Gaiffe (6) hat dem *Braunsteinelement* eine etwas andere Einrichtung gegeben. Der Kohlencylinder ist von Löchern durchbohrt, die mit Braunsteinkörnern gefüllt werden. Die erregende Flüssigkeit ist eine neutrale Lösung von 20 Proc. bleifreiem Zinkchlorür.

(1) Lond. R. Soc. Proc. **27**, 219. — (2) Lond. R. Soc. Proc. **27**, 222. — (3) Ann. Phys. [2] **3**, 36. — (4) Phil. Mag. [5] **5**, 1; Dingl. pol. J. **228**, 378. — (5) Phil. Mag. [5] **5**, 201. — (6) Compt. rend. **86**, 728.

Auch Leclanché (1) hat die letzte Einrichtung (2) Seines *Elementes* weiter vervollkommnet, indem Er namentlich das Volumen des depolarisirenden Gemenges verminderte.

Ducretet (3) hat die *Chromsäurekette* vervollkommnet. Die erregende Flüssigkeit besteht aus 2 l Wasser mit 200 g $K_2Cr_2O_7$, 15 bis 20 g H_2SO_4 und 5 g schwefels. Quecksilberoxyd, um das Zink amalgamirt zu erhalten. Durch jedes Glas wird ein Luftstrom zur Depolarisation geleitet.

W. Ladd (4) beschreibt die *Batterie des* Dr. Byrne. Es ist eine Chromsäurebatterie, worin die Kohlenplatten durch mit Blei überzogene Kupferplatten ersetzt sind, deren dem Zink zugekehrte Seiten mit dünnen Platinblechen belegt und deren Rückseiten lackirt sind. Luft wird zwischen den Platten durch die Flüssigkeit getrieben. Auch wird als Flüssigkeit ($^1/_{10}$) verdünnte Schwefelsäure angewandt.

Muirhead und Latimer Clark (5) empfehlen als *Normalelemente,* der Erstere das Warren de la Rue'sche Chlorsilberelement (6), dessen elektromotorische Kraft = 1,065 Volts ist, der Letztere ein Element mit Quecksilber und Zink, dessen Erreger eine auf das Quecksilber gegossene flüssige Paste von schwefels. Quecksilberoxydul, mit concentrirter Zinkvitriollösung gekocht, ist. Die elektromotorische Kraft ist 1,456 Volts.

L. Ponci (7) bildet ein *Element mit Eisenlösungen.* Kohle in Eisenchloridlösung von 35° Beaumé und Eisenblech in Eisenchlorürlösung von 35° Beaumé sind durch eine Thonzelle geschieden. Die elektromotorische Kraft ist etwa 0,9 Daniell.

Pulvermacher (8) beschreibt ein *Element mit einer Flüssigkeit,* das durch die atmosphärische Luft depolarisirt wird. Die Erregungsflüssigkeit (verdünnte Schwefelsäure, kaustische Kalilösung oder Salmiaklösung) befindet sich in einem porösen

(1) Compt. rend. **87**, 329. — (2) JB. f. 1876, 112. — (3) Ann. Phys. Beibl. **2**, 611 aus Mondes **46**, 307. — (4) Nature **18**, 506; Ann. Phys. Beibl. **2**, 611. — (5) Ann. Phys. Beibl. **2**, 565 aus J. of the Soc. of Telegr. Engineers **7**, 53. — (6) JB. f. 1875, 95. — (7) Ann. Phys. Beibl. **2**, 42 aus L'elettricista **1**, 334. — (8) Compt. rend. **87**, 22.

Cylinder. Ein Zinkstab taucht hinein und bildet das positive Metall. Das negative wird durch einen langen, spiralförmig um den Cylinder gewundenen Silber- oder Platindraht (je nach der Flüssigkeit) gebildet, der an sehr vielen Stellen mit der die Poren durchdringenden Flüssigkeit in Berührung kommt. Die äufsere Luft wirkt an diesen Stellen beständig oxydirend und bewirkt so die Depolarisirung.

J. J. Hefs (1) empfiehlt eine neue Batterieform mit bequemer Tauchevorrichtung.

J. Regnauld (2) hat *eine Säule aus festem und flüssigem Gallium* gebildet, deren erregende Flüssigkeit neutrale Galliumsulfatlösung ist. Das feste Gallium wird positiv, das flüssige negativ elektrisch.

W. Beetz (3) hat die elektromotorische Kraft und den inneren Widerstand der Noë'schen und der Clamond-Koch-schen *Thermosäulen* (4) unter verschiedenen Umständen bestimmt.

V. Riatti und G. Montanari (5) haben einige Beobachtungen über *Elektrosmose* und ein neues elektrosmotisches Element mitgetheilt. Erstere zeigt sich darin, dafs wenn man ein Drahtbündel und ein Blech von gleichem Metall in eine erregende Flüssigkeit senkt, ein Strom entsteht, der dem capillaren Ansteigen derselben in dem Drahtbündel zugeschrieben werden mufs.

G. Gore (6) hat die *thermoëlektrischen Eigenschaften von Flüssigkeiten* in Berührung mit erhitzten Metallplatten (Platin, Gold, Palladium) untersucht. In Uebereinstimmung mit einer früheren Arbeit (7) fand Er hier mit sehr vervollkommneter Methode, dafs von der Regel, dafs saure Flüssigkeiten thermoëlektropositiv, basische negativ werden, einige Ausnahmen bestehen. Dazu gehören Lösungen von seleniger Säure, schwefels. Nickel, salpeters. Silber, Chromalaun, schwefels. Mangan. Nach längerer

(1) Dingl. pol. J. **230**, 326. — (2) Compt. rend. **86**, 1457. — (3) Ann. Phys. [2] **3**, 4. — (4) JB. f. 1872, 124 u. f. 1874, 125. — (5) Ann. Phys Beibl. **2**, 43 aus L'elettricista **1**, 248. — (6) Lond. R. Soc. Proc. **27**, 513; im Ausz. daselbst S. 272; Ann. Phys. Beibl. **2**, 430, 617. — (7) JB. f. 1871, 131.

Dauer der Erwärmung steigt oft die Stromstärke, z. B. bei Palladium in saurer chroms. Kalilösung, Platin in Kalilauge, Gold und Palladium in kohlens. Kali, und bei allen drei Metallen in kohlens. Natron. Bei Bromnickel wächst die Stromstärke gleichförmig mit der Erwärmung bis $65^1/_2{}^0$ und nimmt dann bis zur letzten untersuchten Temperatur von 93⁰ gleichförmig ab. Bei Chromalaun hat die Stromstärke bei 71⁰ ein Maximum und sinkt bei 92⁰ etwas unter Null, um dann wieder zu steigen. Bei schwefels. Nickel ist der Strom fast unmerklich bis zu 43⁰ und wächst dann proportional der Temperatur; ähnlich verhält sich salpeters. Nickel. Die Natur der Metalle ist, da jede chemische Wirkung ausgeschlossen ist, fast ohne Einfluſs auf die Stromrichtung, beeinfluſst aber die Stromstärke. Gore schlieſst aus Seinen Versuchen, daſs die Ströme weder durch chemische Wirkungen, noch durch Dissociation der Flüssigkeiten, noch durch in den Metallen occludirte Gase, sondern allein durch die Wärme erzeugt werden, wovon ein Theil zur Stromerzeugung verbraucht wird; daſs sie also ächte thermoëlektrische Ströme sind und daſs die Ausnahmen von einer Aenderung der Molekularstructur der Flüssigkeiten durch die Wärme herrühren. Es ist Ihm auch gelungen nachzuweisen, daſs beim Eintauchen von Platinstreifen in verschiedene Flüssigkeiten kleine Temperaturänderungen eintreten, also das inverse Phänomen der Thermoëlektricität.

Knott, Gordon, Mac Gregor und C. Michie Sunth (1) haben die *thermoëlektrischen Eigenschaften des Kobalts* untersucht. Ein Thermoëlement aus einer elektrolytisch dargestellten Kobaltplatte und Palladium zeigte bei etwa 260⁰ einen neutralen Punkt. Die Curve der thermoëlektromotorischen Kräfte ist bei niederen Temperaturen parabolisch, nähert sich aber bei höheren einer geraden Linie.

A. Naccari und M. Bellati (2) haben den Einfluſs der Temperatur und Zusammensetzung auf die *thermoelektrischen Eigenschaften einiger Legirungen* erforscht.

(1) Ann. Phys. Beibl. **2**, 277 aus Edinb. Soc. Proc. **9**, 421. — (2) Ann. Phys. Beibl. **2**, 102 aus L'elettricista **1**, 329, 362.

G. W. von Tunzelmann (1) hat *Thermoströme in Drähten durch Dehnung* erzeugt.

Nach W. Thomson (2) ist die *Pyroëlektricität* von Krystallen am besten durch die Annahme einer inneren diëlektrischen Spannung der Moleküle zu erklären, deren Grad von der Temperatur abhängt. Durch diesen elektrischen Zustand wird auf der Grenzfläche gegen den umgebenden Körper eine elektrische Vertheilung inducirt, der Art, dafs die Gesammtwirkung auf jeden äufseren Punkt gleich Null ist. Wird der Krystall aber quer gegen die elektrische Achsenrichtung zerbrochen, so zeigen die beiden Hälften entgegengesetzte Elektricität, die nicht nur von den Bruchflächen, sondern von der Aenderung der elektrischen Vertheilung auf der Oberfläche herrührt und langsam verschwindet, indem sich auf jedem Bruchstück, je nach der Leitungsfähigkeit schneller oder langsamer, ein Zustand mit der Wirkung Null nach aufsen herstellt. Auch bei Temperaturänderungen ändert sich die innere Vertheilung und da die äufsere nur langsam folgt, so zeigt sich anfänglich der Körper elektrisch. Ein solcher Krystall mufs also, wenn er unter dem Einflufs äufserer elektrischer Kräfte bewegt wird, Temperaturänderungen erfahren, die unabhängig von der elektrischen Vertheilung auf seiner Oberfläche sind.

H. Herwig (3) hat nachgewiesen, dafs eine *Wärmeentwicklung durch Drehen der elektrischen Moleküle* stattfindet, wenn eine Flüssigkeitsschicht zwischen Platinblechen bis zu einer Potentialdifferenz elektrisirt wird, die zur Zersetzung nicht ausreicht, die Moleküle des Elektrolyts (Wasser) aber richtet. In einer weiteren Abhandlung leitet Derselbe (4) aus der zur vollen Ladung einer condensatorischen Platinwasserzelle erforderlichen Elektricitätsmenge die *Distanz der Mittelpunkte* je zweier Moleküle im flüssigen Wasser zu höchstens 0,186 Milliontel Millimeter ab.

(1) Chem. News **37**, 118; Ann. Phys. Beibl. **2**, 278. — (2) Phil. Mag. [5] **5**, 26. — (3) Ann. Phys. [2] **4**, 187. — (4) Ann. Phys. [2] **4**, 465.

W. Beetz (1) hat über die *Elektricitätserregung beim Contact fester und gasförmiger Körper* neue Untersuchungen (2) angestellt, die sich vorzugsweise auf Palladium- und Kohlenelektroden beziehen. Palladiumplatten sind sehr schwer wasserstofffrei zu erhalten. Entwickelt man längere Zeit Sauerstoff an einer solchen, so wird sie frei von Wasserstoff, überzieht sich aber mit einer braunen Oxydschicht. Zn | Pt bezeichne die elektromotorische Kraft der beiden Metalle in verdünnter Schwefelsäure, Zn | Pt, H dieselbe, wenn das Platin mit Wasserstoff bekleidet ist; dann ist in Daniell's *(D)* ausgedrückt :

Zn | Pt = 1,61 *D* Zn | Pt, H = 0,80 *D*

Zn | Pd = 1,90 bis 2,03 *D* schwankend, wenn das oxydirte Palladiumblech nur mechanisch abgerieben, dagegen Zn | Pd = 1,28 *D*, wenn es mit verdünnter Salzsäure gereinigt war. Mit von aufsen zugeführtem Sauerstoff umgebene Palladiumplatten unterscheiden sich in ihrem Verhalten nicht von reinen. Wird der verdünnten Säure, die das eine Blech umgiebt, dagegen längere Zeit Wasserstoff zugeführt, so ist Zn | Pd, H = 0,69 *D*. Es wäre also Pd, H | Pd = 0,59 *D*, während Beetz früher Pt, H | Pt = 0,81 *D* gefunden hatte. Die elektromotorische Kraft von Zn | Pd, H war eben so grofs, wenn der Wasserstoff an der Platte elektrolytisch entwickelt war. Als positive Elektrode angewandt bräunte sich das Palladium rasch und wurde stark negativ, sodafs sich Zn | Pd_O = 2,12 *D* und die Gesammtpolarisation Pd_H | Pd_O = 1,80 *D* ergab. Weitere Versuche wurden mit den Gasen Chlor, Kohlenoxyd, Aethylen und Schwefelwasserstoff angestellt, womit die die Platte umgebende Flüssigkeit gesättigt wurde. Es ergab sich :

Zn | Pd, Cl = 2,04 *D*	Pd | Pd, Cl = 0,76 *D*
Zn | Pd, C_2H_4 = 1,23 *D*	Pd, C_2H_4 | Pd = 0,05 *D*
Zn | Pd, CO = 1,05 *D*	Pd, CO | Pd = 0,23 *D*
Zn | Pd, H_2S = 0,87 *D*	Pd, H_2S | Pd = 0,41 *D*.

(1) Ann. Phys. [2] **5**, 1; Phys. Mag. [5] **7**, 1. — (2) Die älteren siehe JB. f. 1849, 202.

Die gebrauchten Kohlen waren Stäbe, wie man sie zur elektrischen Lampe verwendet. Sie gaben Zn | C = 1,31 *D*. Sauerstoff, Wasserstoff, Kohlenoxyd und Aethylen von aufsen zugeführt verhielten sich gegen diese Kohlen völlig indifferent; sie scheinen von denselben gar nicht absorbirt zu werden. Chlor, so lange zugeleitet bis es nicht mehr vollkommen absorbirt wurde, gab :

Zn | C, Cl = 1,97 *D* C | C, Cl = 0,69 *D*.

Wurde das Chlor durch Elektrolyse von Salzsäure an der Kohle entwickelt, so war Zn | C, Cl = 2,19 *D*. Nach Elektrolyse von Wasser zwischen Kohlenelektroden in verdünnter Schwefelsäure wurde gemessen :

Zn | C_H = 0,26 *D* Zn | C_O = 2,27 *D* C_H | C_O = 2,07 *D*.

Ferner durch directe Vergleichung :

C_H | C = 1,09 *D* C | C_O = 1,05 *D*,

woraus sich ergeben würde :

C_H | C_O = 2,14 *D*.

Kohlenelektroden, an denen H oder O entwickelt worden ist, verlieren nur sehr langsam ihre erhöhte Wirksamkeit gegen reine Kohle, die mit Sauerstoff beladene rascher als die andere, indem der Sauerstoff zur Oxydation der Kohle in Kohlensäure und Kohlenoxyd verwendet wird, die man leicht nachweisen kann. Gegen Schwefelwasserstoff zeigte sich Kohle erst dann empfindlich, wenn die umgebende verdünnte Säure mehrmals stark damit geschwängert worden war. Man fand :

Zn | C, H_2S = 1,02 *D* also : C, H_2S | C = 0,29 *D*.

Gegen Chlor verhalten sich Platin, Palladium und Kohle so gleich, dafs es scheint, als ob die Platten nur als Leiter, die Gaslösung als Erreger wirkte, denn die elektromotorischen Kräfte sind fast gleich. Das Chlor dringt nicht in ähnlicher Weise in das Platin ein, wie es Crova (1) und Root (2) für den Wasserstoff nach-

(1) Mondes 5, 210 (1864). — (2) JB. f. 1876, 130.

gewiesen haben. Beetz kommt zu dem Schlusse, dafs man es mit einer elektromotorischen Kraft der Gase nie zu thun habe, sondern mit Spannungsdifferenzen zwischen verschiedenartigen Leitungsflüssigkeiten oder mit Veränderungen der Metalle durch Occlusion von Gasen, die nicht mehr den gasförmigen Zustand behaupten (1).

H. F. Morley (2) hat an Grove's *Gasbatterie* verschiedene Versuche angestellt. Die nicht platinirten Platten des Elements tauchten völlig in die verdünnte Säure ein. Nach der Ladung mit Wasserstoff und Sauerstoff und Schliefsung nimmt die Stromstärke rasch bis zu einem constanten Werth ab, was von der Aufzehrung des in der Flüssigkeit gelösten Gases herrühre. Bei plötzlicher Vermehrung des Widerstands sinkt erst die Stromstärke, um langsam wieder zu steigen, weil weniger Gas verbraucht wird, dieses sich also im Wasser in gröfserer Menge durch Absorption anhäufen kann und also die elektromotorische Kraft zunimmt. Bei plötzlicher Widerstandsverminderung steigt erst die Stromstärke und sinkt dann wieder. Vergröfsert man die von den Gasen berührte Oberfläche, so wird der Strom kräftiger, weil sich das in der Flüssigkeit verzehrte Gas durch Absorption rascher ersetzt. Hieraus und aus einigen ähnlichen Beobachtungen ist zu schliefsen, dafs die Berührungsfläche der gasbeladenen Platinbleche mit der Flüssigkeit der Sitz der elektromotorischen Kraft ist. — Nach längerer Schliefsung steigt mit zunehmendem Gasdruck die Stromintensität.

Aus elektrometrischen Versuchen von F. Exner (3) über die galvanische *Polarisation von Platin in Wasser* erhellt, dafs man sich, um richtige Werthe derselben zu erhalten, vollkommen unabhängig machen mufs von elektrolytischer Convection (4), was durch Auskochen des Wassers erreicht wird. Ist diese Bedingung erfüllt, so ist die elektromotorische Kraft der Polarisation bei von 0 an wachsender elektromotorischer Kraft des

(1) Vgl. Macaluso, JB. f. 1874, 126. — (2) Phil. Mag. [5] **5**, 272; im Ausz. Chem. News **37**, 79; Ann. Phys. Beibl. **2**, 266. — (3) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **77**, 231; Ann. Phys. [2] **5**, 388. — (4) JB. f. 1873, 125.

primären Stroms immer letzterer gleich, bis zu dem Punkt, wo die Wasserzersetzung eintritt und die Polarisation ihr Maximum erreicht. Der Werth dieses letzteren ist von der je nach den Versuchsbedingungen verschiedenen Bildung von Wasserstoffhyperoxyd abhängig; zwischen Wollaston'schen Platinspitzen = 2,03 bis 2,06 Daniell; zwischen Platinblechen 1,71; bei höherer Temperatur kleiner als bei niedrigerer.

G. Lippmann (1) hat beobachtet, dafs die *Depolarisation von Metallelektroden durch Salzlösungen* nur stattfindet, wenn das Salz das Metall der Elektrode enthält. Man könne durch Beobachtung der Polarisation sogar nachweisen, ob die Salzlösung das betreffende Metall enthalte oder nicht; die Depolarisation einer Kupferelektrode finde statt, wenn die Lösung nur $^1/_{5000}$ schwefels. Kupfer enthalte.

F. Auerbach (2) hat durch umfangreiche Versuche mit grofser Wahrscheinlichkeit festgestellt, dafs der *Leitungswiderstand des Eisens* mit der Stromstärke zunimmt und dafs diese Zunahme von der durch den Strom selbst hervorgerufenen Circularmagnetisirung des Drahtes herrührt.

H. J. Rink (3) hat die *Veränderung im Widerstande des Quecksilbers durch die Temperatur* bestimmt und durch die Formel ausgedrückt:

$$W_t = W_0\ (1 + 0{,}000\ 929\ t + 0{,}000\ 000\ 6\ t^2).$$

R. Lenz (4) hat den *Widerstand verdünnter Lösungen von Verbindungen* des Kaliums, Natriums, des Ammoniums und des Wasserstoffs nach der Methode von F. Kohlrausch bestimmt. In der folgenden die Resultate enthaltenden Tabelle geben die Werthe $L^1/_4$ u. s. w. die äquivalente Leitungsfähigkeit der Lösungen an, die $^1/_4$ Aeq. der betreffenden Substanz in 1 l enthalten, d. h. die auf den Gehalt äquivalenter Mengen

(1) Compt. rend. **86**, 1540; Phil. Mag. [5] **6**, 159. — (2) Ann. Phys. [2] **5**, 289. — (3) Ann. Phys. Beibl. **2**, 273 aus Verslag. en Mededeel. d. kon. Akad. van Wetensch. Afd. Naturk. [2] **11**, 1. — (4) Ann. Phys. Beibl. **2**, 710 aus Mém. de l'acad. de St. Pétersbourg [5] **26**, Nr. 3.

berechneten Leitungsfähigkeiten. Ist R der spec. Widerstand, p der Gehalt an Substanz, so ist $L = 1000 : p \,.\, R$.

Salz	$L^1/_4$	$L^1/_8$	$L^1/_{16}$	$L^1/_{32}$	$L^1/_{64}$
H_2Cl_2	98,1	102,2	105,1	107,2	108,5
H_2, 2 (NO_3)	96,8	101,3	104,5	106,8	108,4
H_2SO_4	58,5	63,6	68,3	73,7	79,9
H_2CrO_4	75,0	79,2	82,3	84,4	85,9
$H_2C_2O_4$	22,1	29,5	34,8	38,5	41,1
K_2Cl_2	31,3	32,5	33,3	33,9	34,4
K_2, 2 (NO_3)	26,4	29,0	30,8	32,1	33,0
K_2SO_4	23,5	25,7	27,8	29,7	31,5
K_2CrO_4	24,6	26,4	28,2	29,7	31,3
$K_2C_2O_4$	23,4	25,5	27,5	29,3	31,0
K_2CO_3	22,9	24,8	26,7	28,4	29,9
$K_2H_2O_2$	59,3	61,0	62,1	63,0	63,6
Na_2Cl_2	23,7	25,7	27,2	28,2	29,0
Na_2, 2 (NO_3)	21,9	24,2	25,8	26,9	27,7
Na_2SO_4	17,6	20,0	22,2	24,2	26,0
Na_2CrO_4	18,6	20,7	22,6	24,4	26,0
Na_2CO_3	16,2	18,5	20,6	22,6	24,5
$Na_2H_2O_2$	50,7	53,5	55,5	56,9	57,9
Am_2Cl_2	30,3	32,0	33,3	34,2	34,8
Am_2, 2 (NO_3)	28,2	30,3	31,7	32,8	33,5
Am_2SO_4	22,6	25,0	27,2	29,2	31,2
Am_2CrO_4	20,4	22,7	24,8	26,8	28,6
K_2H_2, 2 (SO_4)	63,6	70,5	78,3	87,4	97,7
$K_2Cr_2O_7$	24,2	25,8	27,4	28,8	30,1
K_2H_2, 2 (C_2O_4)	11,1	13,5	15,7	17,8	19,7
K_2H_2, 2 (CO_3)	22,9	24,6	26,1	27,6	28,7
Na_2H_2, 2 (CO_3)	16,3	18,1	19,8	21,4	22,9
Am_2H_2, 2 (SO_4)	65,2	73,7	79,2	87,7	98,1
$Am_2Cr_2O_7$	21,4	23,7	25,8	27,8	29,6
Am_2H_2, 2 (CO_3)	22,4	24,2	25,9	27,4	28,9.

Bei sehr geringen Concentrationen besitzen die mit gleichem Ion behafteten Kalisalze alle gleiche äquivalente Leitungsfähigkeiten; bei stärkeren gehen sie weiter auseinander. Ihre Leitungsfähigkeiten haben dabei dieselbe Reihenfolge wie ihre Fluidität. Aetzkali macht eine Ansnahme. Die Natrium- und Ammoniumverbindungen verhalten sich ähnlich, mit Ausnahme

des schlecht leitenden Ammoniaks. Die Salze derselben Base haben also, unabhängig vom negativen Ion bei starken Verdünnungen nahezu gleiche Leitungsfähigkeit und das Verhältnifs derjenigen von K, Na, Am ist wie 100 : 85,4 : 98,1. Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure besitzen die gleiche Leitungsfähigkeit, ebenso bei grofser Verdünnung Schwefelsäure und Chromsäure. Oxalsäure verhält sich ganz anders. — Die Leitungsfähigkeiten von Kali und Natron schliefsen sich der der Schwefelsäure an; mit wachsender Verdünnung nähern sich dieselben einander mehr und mehr. — Die Lösungen saurer Salze verhalten sich sehr nahe gleich. Das neutrale und saure chroms. Kali und Ammoniak haben gleiche äquivalente Leitungsfähigkeit, ebenso das neutrale und halbgesättigte kohlens. Kali, welche in der Lösung nicht zersetzt sind. Dagegen haben neutrales und saures schwefels. Kali eine sehr verschiedene. Die des letzteren ist beträchtlich kleiner als die Summe derjenigen des neutralen Salzes und der Säure, so dafs das Salz in der Lösung gewifs nicht völlig dissociirt enthalten ist.

F. S. Svenson (1) hat die *elektrische Leitungsfähigkeit einiger Elektrolyte* untersucht. Bedeutet L das spec. Leitungsvermögen multiplicirt mit 10^8 in Siemens'schen Einheiten, p den Procentgehalt der Lösungen an Salz, t die Temperatur, so sind folgendes die Resultate für die Extreme der untersuchten Concentrationen :

	p	t	L
Neutrales schwefels. Kali	5	16	364
	10	17	735
Schwefels. Thonerde	1,86	18	77
	17,13	17,5	315
Ammoniakalaun	1,75	16	90
	5,59	15	223
Kalialaun	1,25	15	60
	6,06	17	267
Natronalaun	1,76	15	83
	15,50	15	355
Eisenammoniakalaun	1,99	15	104
	25,73	16	578

(1) Ann. Phys. Beibl. 2, 46 nach einer Lunder Inauguraldissertation.

	p	t	L
Grüner Chromalaun	1,39	15,5	85
	31,54	16	510
Rother Chromalaun	1,39	15	66
	11,61	16	365.

Beim Umwandeln der rothen Modification des Chromalauns in die grüne durch Erhitzen stieg die Temperatur bis 60° schnell, von 60 bis 80° aber sehr langsam; ein Zeichen, dafs zu der zwischen diesen Temperaturen stattfindenden Umlagerung beträchtliche Wärmemengen verbraucht werden. Es findet hierbei ein räumliche Ausdehnung statt.

W. E. Ayrton und J. Perry (1) haben die *Leitungsfähigkeit schlechter Leiter* in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur t untersucht. Für eine Schicht von 1 cm Dicke und 1 qcm Querschnitt wurde der Widerstand w gefunden :

	t	w	
Paraffin, fest	$= 46^0$	$= 34000 . 10^6$	Megohms.
	51^0	$1000 . 10^6$	„
„ flüssig	52^0	$10 . 10^6$	„
	$77,8^0$	$1,354 . 10^6$	„
Guttapercha	44^0	$8,930 . 10^6$	„
	$62,8^0$	$1,298 . 10^6$	„
	83^0	$0,5008 . 10^6$	„
Ebonit	36^0	$61030 . 10^6$	„
	71^0	$19160 . 10^6$	„
	$96,8^0$	$9696 . 10^6$	„
Kautschuk	67^0	$5391 . 10^6$	„
	$90,7^0$	$1015 . 10^6$	„

F. Exner und G. Goldschmiedt (2) haben den *Einflufs der Temperatur auf das galvanische Leitungsvermögen der Flüssigkeiten* mittelst alternirender Ströme untersucht. Wasser, das aus Glasgefäfsen zweimal destillirt war, zeigt eine regelmäfsige Abnahme des Widerstandes von 23° bis zu einer Temperatur von 80 bis 90°, dann eine weit raschere bis zu den höchsten Beobachtungstemperaturen von 120 bis 130°. Die Veränderung rührt ohne Zweifel von der Auflösung des Glases her. Ganz

(1) Lond. R. Soc. Proc. **27**, 229. — (2) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **76**, 455; Ann. Phys. [2] **4**, 417.

schwach mit Schwefelsäure angesäuertes Wasser zeigte eine Abnahme des Widerstandes bis zu einem Minimum, das 5 bis 10° unter dem Siedepunkt liegt, dann Ansteigen zu einem Maximum bei 124°, abermaliges Sinken bis zu einem Minimum und nochmaliges Ansteigen. Bei stärkerer Concentration verwischen sich die Maxima und Minima und der Widerstand fällt fast linear mit wachsender Temperatur. Die Unregelmäſsigkeiten schreiben die Verf. der Neutralisirung der Schwefelsäure durch aus dem Glase aufgelöstes Natron zu. Schwefelsäure in vier Lösungen von 1, 9,5, 35,5 und 60,0 Proc. H_2SO_4 in der Mischung ergaben von 23 bis etwas über 200° regelmäſsige Abnahme des Widerstands auf die Hälfte. Salzsäure in zweiprocentiger Lösung erniedrigt den Widerstand zwischen 22 und 202° regelmäſsig von 235 bis 132,5; in 36,3 procentiger Lösung von 106 auf 63 (bei 215°). Die 18,2 procentige Lösung sinkt dagegen von 127 zu einem Minimum von 87 bei 79°, welches bis 104° constant bleibt. Dann findet Steigen zu einem Maximum (109) bei 133 bis 140° statt, darauf sinkt der Widerstand erst langsam, dann rascher auf 81 bei 225°. Salpetersäure von 6,0 Proc. HNO_3 zeigt ein rasches Fallen des Widerstandes von 245 auf 120 zwischen 21 und 199°, darauf ein Anwachsen auf 142 bei 241°. Die 12,5 procentige Lösung fällt zwischen 21 und 164° von 156 auf 100 und behält diesen Widerstand fast ungeändert bis 244°, wo er nur auf 97 gesunken ist. Aehnlichen Verlauf zeigt die 18,5 procentige Lösung. Die 23,6 procentige hat nahezu gleichförmige Abnahme von 136 auf 89 bei 209°; die 65,5 procentige fällt von 195 auf 91,5 bei 227° und steigt wieder auf 99 bei 224,5°.

R. Sabine (1) hat den *Widerstand des krystallinischen Selens* (2), wie es durch längeres Erwärmen auf 200° erhalten wird, untersucht. Zunächst hat Er gezeigt, daſs der Widerstand sehr wesentlich von der Art der Zuleitung abhängt. Dasselbe Stück zeigte bei Eintauchen der Enden in Quecksilber einen

(1) Phil. Mag. [5] 5, 401. — (2) Vgl. JB. f. 1876, 120 f.

weit kleineren Widerstand, als bei angeschmelzten Platindrähten. Auch der Mangel an Homogenität ist von großem Einfluß. Durch Temperaturerhöhung wird der Widerstand im Inneren wie an den Verbindungen ungefähr in gleichem Maße vergrößert. Den Sitz der von Adams und Day (1) beobachteten Widerstandsänderung bei Stromumkehr findet Sabine auch in den Verbindungsstellen. In einigen Stücken wuchs der Widerstand mit der Stromstärke in einer Richtung und nahm bei entgegengesetzter Stromrichtung ab, beides nur bei schwachen Strömen und in sehr geringem Grade; bei größerer Stromstärke nahm der Widerstand für beide Richtungen ab. Sabine ist geneigt, dieß durch Polarisationswirkungen an den Verbindungsstellen zu erklären. Zwei Selenplatten in Wasser gaben elektromotorische Erregung, wenn die eine von Licht bestrahlt, die andere verdunkelt war. Erstere wurde negativ. Erwärmung wirkt ebenso wie Beleuchtung (2). Die Verminderung des Widerstandes im Selen durch Beleuchtung ist nach Sabine's Versuchen eine wirkliche und nicht etwa durch das Auftreten einer elektromotorischen Kraft in der Richtung des Stroms veranlaßt.

F. Braun (3) giebt nähere Beschreibung Seiner Versuche (4) über die *unipolare Elektricitätsleitung am Psilomelan.* Bei Anwendung des Inductionsstroms zeigte sich, daß der Oeffnungsstrom leichter durch das Mineral ging als der Schließungsstrom. Ersterer durchfließt je nach seiner Richtung den Körper mit verschiedener Leichtigkeit. Wenn der Oeffnungsinductionsstrom in einer Richtung leichter durchfließt, so durchfließt es der constante Strom leichter in der entgegengesetzten.

Derselbe (5) macht Bedenken gegen Herwig's Erklärung (6) der *unipolaren Flammenleitung* geltend, worauf H. Herwig (7) erwidert.

(1) JB. f. 1876, 123. — (2) Ueber diese letzteren Effecte berichtet Sabine auch Nature **17**, 512; Dingl. pol. J. **229**, 298. — (3) Ann. Phys. [2] **4**, 476. — (4) JB. f. 1877, 161. — (5) Ann. Phys. [2] **3**, 436. — (6) JB. f. 1877, 165. — (7) Ann. Phys. [2] **4**, 460.

W. E. Ayrton (1) hat die *elektrischen Eigenschaften von Wachs und Chlorblei* untersucht. Wachs ändert sein Leitungsvermögen während des Schmelzens nicht; das specifische Inductionsvermögen desselben steigt bei langsam von 80 bis 60° abnehmender Temperatur und nimmt bei weiterer Temperaturabnahme ebenfalls ab; sein Lichtbrechungsindex nimmt beim Erstarren ebenfalls ab. — Der Widerstand des Chlorbleis nahm bei Strömen, deren elektromotorische Kraft kleiner als $1^3/_4$ Volts war, mit der Dauer der Elektrisirung zu, bei stärkeren Strömen ab. Diese Abnahme schreibt der Verf. der Feuchtigkeit zu, die nie ganz zu vermeiden sei. — Mit Erhöhung der Temperatur fand sich der Widerstand des Chlorbleis abnehmend, wie schon Buff (2) und E. Wiedemann (3) gefunden haben.

W. E. Ayrton und J. Perry (4) haben Ihre Untersuchung über die *Leitungsfähigkeit und das specifische Inductionsvermögen des Eises und Wassers* (5) durch genauere Beobachtungen über den Verlauf beider Gröfsen in der Nähe des Gefrierpunktes ergänzt und die Resultate durch Curven dargestellt, welche das schon früher Mitgetheilte eingehender illustriren.

J. E. H. Gordon (6) hat das *specifische Inductionsvermögen einiger Diëlektrica* bestimmt. Er fand für Ebonit 2,2838, beste Qualität Guttapercha 2,4625, Chatterton's Composition 2,5474, schwarzes Kautschuk 2,2200, vulcanisirtes 2,4969; Schwefel 2,5793, Schellack 2,7464, Paraffin 1,9936, Schwefelkohlenstoff 1,8096, Chance's optisches Glas, extradichtes Flint- 3,0129, leichtes Flint- 3,1639, Fensterglas 3,2431.

W. E. Ayrton und J. Perry (7) haben eine Versuchsreihe begonnen, um die Erfahrungsthatsache weiter zu verfolgen, dafs das specifische Inductionsvermögen der Diëlektrica um so gröfser ist, je gröfser ihre Leitungsfähigkeit ist. Sie vergleichen das Verhalten dieser Körper bezüglich der Annahme einer elek-

(1) Phil. Mag. [5] **6**, 132; Chem. News **37**, 247; Ann. Phys. Beibl. **2**, 615. — (2) JB. f. 1859, 39. — (3) JB. f. 1875, 109. — (4) Phil. Mag. [5] **5**, 43. — (5) JB. f. 1877, 162. — (6) Lond. R. Soc. Proc. **27**, 270; verbessert **28**, 155. — (7) Lond. R. Soc. Proc. **27**, 238.

trischen Ladung mit der elastischen Nachwirkung und sprechen deshalb von ihrer Viscosität.

L. Bleekrode (1) hat die *Elektricitätsleitung und Elektrolyse einfacher chemischer Verbindungen,* welche ohne Lösungsmittel flüssig zu erhalten sind, erforscht, um festzustellen, ob die Anwesenheit des Wasserstoffs, welcher in der Verbindung entweder durch Metalle oder durch Radicale vertretbar ist, mit der Fähigkeit für Elektrolyse verknüpft ist, und ob diese fehlt, wenn jener Austausch auch nach chemischen Vorgängen ausbleibt. Da fast alle Körper sehr schlechte Leiter waren, wurden Batterieen von 20, 40 und 80 Bunsen'schen Elementen und zu einigen Versuchen Warren de la Rue's Chlorsilberkette von 8040 Elementen angewandt. Schon die fast nullgleiche Leitungsfähigkeit von reinem Wasser und Alkohol beweist, dafs obige Vermuthung, die sich auf Hittorf's Resultate (2) stützte, nicht begründet ist, denn in Wasser kann der Wasserstoff direct durch Kalium oder Natrium vertreten werden. Die Wasserstoffsäuren von Cl, Br, J, S, As, Fl, CN sämmtlich durch Druck oder Kälte in den flüssigen Zustand versetzt bewiesen sich alle als sehr schlechte Leiter, bis auf die Cyanwasserstoffsäure, die schon durch drei bis fünf Bunsen'sche Elemente zersetzt wird. Das Leitungsvermögen und das chemische Verhalten dieser Körper ist im reinen Zustand ein ganz anderes als im gelösten. Folgende Anhydride sind sehr schlechte Leiter : SO_2, SO_3, CO_2, Bo_2O_3, As_2O_3, OsO_4. Die ein Metall enthaltenden CrO_3, V_2O_5, MoO_3 sind gute Leiter und wurden durch 16 Elemente elektrolysirt. Die Anhydride der organischen Säuren : Essigsäure, Benzoësäure, Phthalsäure, Aepfelsäure, Buttersäure sind Leiter, ohne dafs eine leichte chemische Zersetzbarkeit vorhanden wäre. Die Untersalpetersäure leitet den Strom von 80 Elementen nicht, trotzdem sie mit Wasser oder mit Kalihydrat eine Zersetzung durch Wahlverwandtschaft eingeht. — Folgende Amine wurden

(1) Ann. Phys. [2] **3**, 161; Phil. Mag. [5] **5**, 375, 439; vgl. JB. f. 1876, 118. — (2) JB. f. 1859, 39.

untersucht : Ammoniak, Aethyl-, Diäthyl-, Triäthyl-, Methyl-, Dimethyl-, Trimethyl-, Amyl-, Propyl-, Allyl-, Phenyl-, Diphenylamin, Aethylanilin, Naphtylamin. Eine bestimmte Elektrolyse findet bei dem Ammoniak, dem Aethyl- und dem Methylamin statt. Bei Eintritt von mehr Alkoholradical wird das Leitungsvermögen verringert. Bei den sechs letztgenannten Körpern ist die Leitung so gut wie Null. Die Amide : Benzamid, Acetamid, Formamid und Butylamid sind ausgezeichnete Leiter und werden sehr merkbar zersetzt. Da diese Körper leicht Wasserstoff gegen Metalle austauschen, so würden sie der eingangs erwähnten Hypothese entsprechen, während die organischen Metallverbindungen dieser Hypothese geradezu entgegengesetzt sich verhalten, denn Zink- und Quecksilberäthyl, Zink-, Quecksilber- und Aluminiummethyl und Zinkamyl gehören zu den schlechtesten Leitern. Bei den sehr schlechten Leitern Chlorzinn ($SnCl_4$), Antimonpentachlorid und Arsenchlorid stimmt das chemische Verhalten eher mit dem elektrischen. Die einfachen Kohlenstoffverbindungen Cyan, Schwefelkohlenstoff und die drei Chloride C_2Cl_4, C_2Cl_6 und CCl_4 sind sehr schlechte Leiter, nur die drei Chloride würden allenfalls mit der Hittorf'schen Hypothese übereinstimmen. Die Kohlenwasserstoffe Diäthyl, Dimethyl, Amylen, Benzol, Phenol, Toluol und Naphtalin sind äufserst schlechte Leiter. Die Haloïdverbindungen der Alkoholradicale zeigen für starke Ströme oft eine gewisse Leitungsfähigkeit, namentlich die Allylverbindungen. — Ueber die Versuche mit Warren de la Rue's grofser Chlorsilberbatterie ist schon früher berichtet worden (1). — Als Schlufsresultat ergiebt sich, dafs das elektrische Leitungsvermögen nicht als einfache Function der chemischen Zusammensetzung betrachtet werden kann, wenn schon es bemerkenswerth ist, dafs keine Verbindung ohne Wasserstoff oder Metall leitend ist.

W. Hittorf (2) vertheidigt Seine Auffassung der *Elektrolyte als Salze.* Von allen Verbindungen, die die Chemie nicht

(1) JB. f. 1876, 118. — (2) Ann. Phys. [2] 4, 374.

als Salze auffaſst, die aber Bleekrode doch leitend gefunden hat, glaubt Hittorf, daſs sie im absolut reinen Zustand sich als Nichtleiter herausstellen würden, wie Er selbst es bei der Chromsäure gefunden habe. Die schwachen Leitungsvermögen der Anhydride hält Er für sehr zweifelhaft, da der Beweis für ihre Reinheit fehle; für NO_4 und OsO_4 habe Er selbst es vorausgesagt, daſs sie Isolatoren sein müſsten. Von Ammoniak und einigen Aminen, die Leitung gezeigt haben, sei gleichfalls die Reinheit nicht erwiesen; ebenso von den wenigen Kohlenwasserstoffen, die zu leiten schienen. Als bemerkenswerth und unerwartet bezeichnet Hittorf nur die Nichtleitung der flüssig gemachten Verbindungen ClH, BrH, JH, ohne daſs Er die Thatsache als Seinem Satze gefährlich erkennen kann, man habe eben diese Verbindungen nur anders chemisch aufzufassen, als bisher.

M. Kirmis (1) hat durch neue Versuche an schwefels. Kupfer bewiesen, daſs die *Wanderung der Ionen* von der Concentration abhängt, wie auch schon Hittorf gefunden hat, und daſs die Gröſse der Ueberführung des Kupfers mit abnehmender Concentration zunimmt. Die positive Elektrode war bei den Versuchen aus Kupfer, die negative aus Platin. Bestehen beide aus Platin, so wird die Erscheinung etwas complicirter und die Ueberführungswerthe kleiner als im ersten Fall.

F. Exner (2) hat gefunden, daſs die *Elektrolyse des Wassers* durch jeden Strom bewirkt wird, dessen elektromotorische Kraft diejenige des Maximums der Polarisation in der Zersetzungszelle übertrifft (3). Da zwischen Platindrähten in schwach gesäuertem Wasser das Maximum der Polarisation etwas über 1,5 Daniell beträgt, so läſst sich solches Wasser zwar durch zwei Daniell'sche Elemente, nicht aber durch *eines* zersetzen. Bestehen die Elektroden des Voltameters aus einem oxydirbaren Metall, so geschieht die Wasserzersetzung leichter, weil sich die chemische Anziehung des Metalls zum Sauerstoff zu der

(1) Ann. Phys. [2] 4, 503. — (2) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 77, 655. — (3) Vgl. oben S. 140.

Kraft der Elektrolyse addirt. Zwischen Eisenelektroden findet deshalb die Elektrolyse leichter als zwischen Kupferelektroden, zwischen diesen wieder leichter als zwischen Quecksilberelektroden statt. Exner faſst den Vorgang bei der Wasserzersetzung zwischen Platinelektroden so auf, daſs ein Theil der elektrolytisch ausgeschiedenen Gase sich wieder zu Wasser verbinden und daſs die elektromotorische Kraft des Polarisationsstroms durch die Verbindungswärme dieser Ionen gegeben sei, daſs also der Polarisationsstrom nur diesen chemischen Vereinigungen seine Entstehung verdanke, genau so wie im galvanischen Elemente der Verbrennung des Zinks oder einem analogen Proceſs. Die Metalle der Elektroden spielen lediglich die Rolle von Leitern der Elektricität, wofern sie nicht selbst chemisch wirksam sind. Der Verfasser verspricht für diese neue Auffassung, welche die Grotthuſs'sche Theorie zu beseitigen bestimmt ist, Beweise.

F. Morges (1) hat Seine thermischen Bestimmungen (2) zu einer *elektrolytischen Untersuchung der Chromverbindungen* verwerthet. Er verglich ihre Zersetzungsweise mit den dabei auftretenden Wärmemengen. Bei der Elektrolyse des Kaliumchromats CrO_4K_2 entsteht am positiven Pol Dichromatlösung unter Sauerstoffentwicklung. Das Kalium geht als Hydrat zum negativen Pol. Zur Erklärung muſs man entweder annehmen, daſs die zwei Kaliumatome zum negativen Pol gehen und das Radical CrO_4 zurücklassen, oder daſs nur ein Kaliumatom sich trennt unter Zurücklassung von CrO_2, OK, O. Im ersteren Falle würde das Radical CrO_4 zuerst auf Wasser reagiren, um Chromsäure zu geben, welche dann Dichromat bildet; im letzteren Falle würden zwei Radicale CrO_2, OK, O ein Atom Sauerstoff abgeben und sich durch das andere gegenseitig verbinden. Die thermischen Versuchsresultate zeigen eine sehr gute Uebereinstimmung mit den aus den Producten der Analyse und den be-

(1) Compt. rend. 87, 15; Chem. Centr. 1878, 602. — (2) Siehe oben unter Thermochemie S. 93.

kannten Verbindungswärmen berechneten. Bei der Elektrolyse des Dichromats $Cr_2O_7K_2$ entsteht am positiven Pol Chromsäure unter Sauerstoffentwicklung; am negativen Pol reducirt das freiwerdende Kalium das Dichromat wieder zu Chromat. Die im Voltameter erhaltene Wärmetönung war um nahezu ein Drittel kleiner als die aus den Verbindungswärmen u. s. w. berechnete. Chromsäure giebt bei der Elektrolyse verdünnter Lösungen am positiven Pol Sauerstoff, am negativen Wasserstoff und Chromchromat. Kaliumchlorochromat CrO_2Cl, OK wurde in CrO_2ClO und in K zersetzt; ersteres spaltete sich in CrO_3, welches sich mit Wasser verband, und in Chlor, welches sich in der Flüssigkeit der positiven Zelle löste; in der anderen Zelle reagirte das Kalium auf das Chromat und erzeugte Dichromat und Chlorkalium. — Es folgt aus diesen Versuchen, dafs die elektrolytische Zersetzung der Chromate nicht mit der der alkalischen Sulfate zu vergleichen ist.

M. Coppola (1) hat *elektrolytische Untersuchungen über einige Glucoside* vorgenommen. Die Elektrolyse einer Lösung von Salicin in Wasser ergiebt am negativen Pol Wasserstoff, während das Salicin in Traubenzucker und Saligenin zerfällt. Dieses letztere wird durch den an der positiven Elektrode auftretenden Sauerstoff oxydirt und es entsteht daselbst salicylige Säure, Salicylsäure, etwas Kohlenoxyd, Kohlensäure und Ulminproducte. Ist die Lösung mit etwas Schwefelsäure angesäuert, so scheiden sich diese sowie der Traubenzucker am positiven Pol ab, die Derivate des Saligenins am negativen. Ist die Lösung alkalisch gemacht und werden Bleielektroden angewandt, so scheiden sich jene Derivate namentlich am negativen Pol ab. — Amygdalin in wässeriger Lösung zerfällt, während Wasserstoff entweicht, in Traubenzucker, Bittermandelöl und Blausäure, welche theilweise oxydirt werden; auch Ammoniak tritt auf, wahrscheinlich durch Umsetzung der Blausäure entstanden.

(1) Gazz. chim. ital. **8**, 60; Ann. Phys. Beibl. **2**, 353.

E. Elsässer (1) hat die *Elektrolyse mit Wasserstoffentwicklung an beiden Polen* weiter (2) verfolgt. Bei concentrirter schwefels. Kalilösung, sowie derselben durch ein gleiches Volum Wasser verdünnten und mehreren Zwischenstufen, sowie mit sehr verdünnter Schwefelsäure ergab sich stets das Verhältniſs der an der Magnesiumanode zu der an der Platinkathode ausgeschiedenen Wasserstoffmengen wie 1 : 2. In concentrirten, bis zu aufs dreifache Volum verdünnten Lösungen von chlors. Kali war das Verhältniſs 1 : 3,53 bis 1 : 3,73 (nahezu $^2/_7$); bei saurer chroms. Kalilösung 1 : 6. Die Verhältnisse beim schwefels. und chlors. Kali blieben bei sehr verschiedenen Stromstärken dieselben.

J. H. Gladstone und A. Tribe (3) haben die *Wirkung Ihres Kupfer-Zink-Elementes* (4) *auf einige Salze der Alkalien* untersucht. Noch ehe Thorpe (5) bemerkt hatte, daſs das Element allen Stickstoff des Salpeters bei Gegenwart von Wasser in Ammoniak verwandelt, hatten Sie gefunden, daſs zuerst salpetrigs. Salz entsteht. Diese Veränderung geht anfangs sehr energisch, dann langsamer, zuletzt wieder rascher vor sich. Gegenwart von Ammoniak oder Kali beschleunigt den Verlauf, wenn sie nicht zu concentrirt sind. Die Autoren erklären den Vorgang so, daſs die beiden Metalle den Salpeter elektrolysiren unter Bildung von salpeters. Zink, während die Reduction am negativen Pol unter Vermittlung des Kalis stattfindet. Die Elektrolyse in einem V-förmigen Rohr ergab Zinknitrat im Zinkschenkel, Kalihydrat mit kleinen Mengen von salpetrigs. Kali und Ammoniak im Kupferschenkel. — Das Element verwandelt chlors. Kali rasch in Chlorkalium. Der Grund ist der, daſs das fein vertheilte Kupfer des Elementes Wasserstoff occludirt, welcher dann das Salz reducirt. — Die Autoren ziehen den Schluſs, daſs die Wirkung ihres Elements auf diese Oxysalze

(1) Ber. 1878, 587; Ann. Phys. Beibl. 2, 352. — (2) JB. f. 1876, 128; vgl. JB. f. 1877, 165. — (3) Chem. Soc. J. 33, 139; Ber. 1878, 400, 717; im Ausz. Chem. News 37, 68. — (4) JB. f. 1872, 111; f. 1875, 95; f. 1877, 153. — (5) JB. f. 1873, 913.

eine elektrolytische ist; dafs das negative Radical sich mit dem Zink verbindet, während das positive oder sein Aequivalent an Wasserstoff aus der Zersetzung des Wassers sich an den Kupferkrystallen ausscheidet, in deren Nähe dann die Reduction oder Wasserstoffverbindung des Salzes stattfindet.

A. Bartoli (1) hat die *Zersetzung des Wassers* durch eine schwächere elektromotorische Kraft als die des Daniell'schen Elementes untersucht und auch hierbei die Gesetze von Ohm und Faraday gültig gefunden. Selbst bei der geringsten elektromotorischen Kraft war ein Galvanometerausschlag und Polarisation nachweisbar. Bei Anwendung eines Daniell'schen oder eines Zink-Cadmiumelementes liefs sich das Auftreten des Wasserstoffs deutlich nachweisen.

Derselbe (2) hat *beim Durchgang des galvanischen Stroms durch Wasser* die Erscheinung beobachtet, dafs die Stromstärke beim Schlufs eines starken durch ein Voltameter gehenden Stromes allmählich mehr wuchs, als wegen der Polarisation der Platten zu erwarten war, um dann allmählich wieder abzunehmen. Der Verfasser glaubt die Erscheinung durch eine Veränderung der Leitungsfähigkeit des Voltameters erklären zu sollen.

A. Bouvet (3) hat die *elektrochemischen Vorgänge unter hohem Druck* verfolgt und gefunden, dafs die elektrische Wasserzersetzung unabhängig vom Druck vor sich geht und dafs die dazu nöthige Elektricitätsmenge unter jedem Druck dieselbe ist.

R. Sabine (4) hat weitere Beobachtungen über die *Impulsionserscheinungen elektrolytischer Flüssigkeiten in Berührung mit Quecksilberoberflächen* (5) mitgetheilt. Er fand, dafs auch auf der Oberfläche quecksilberreicher Amalgame von Blei, Zinn, Antimon, Zink und Kupfer Tropfen von concentrirter oder verdünnter Salpetersäure, Schwefelsäure, Salzsäure, Oxalsäure und Essigsäure Impulsionen erfahren, dafs aber die Amalgame der

(1) Ann. Phys. Beibl. **2**, 566 aus Rivista scient. industr. Mai 1878. — (2) Ann. Phys. Beibl. **2**, 612 aus Nuovo Cimento [3] **4**, 92; L'elettricista **2**, 456. — (3) Compt. rend. **87**, 1068. — (4) Phil. Mag. [5] **6**, 211; Ann. Phys. Beibl. **2**, 613. — (5) JB. f. 1876, 109.

gegen Quecksilber negativen Metalle Platin, Gold und Silber zu keinen Bewegungen Veranlassung geben. — In Sauerstoffatmosphäre wurden die Bewegungen von Salpetersäure auf Bleiamalgam lebhafter, in Wasserstoff, Stickstoff, Kohlensäure und Kohlenoxyd hörten sie sofort auf. — Beobachtungen an einem sehr empfindlichen Galvanometer zeigten, daſs die Amalgamoberfläche positiv gegen einen in den Säuretropfen getauchten Bleidraht war und daſs bei jeder Ausbreitung des Tropfens die Stromstärke eine momentane Schwächung erlitt. — Die früher (1) gegebene Erklärung genügt auch für diese Erscheinungen. Die plötzlichen Farbenänderungen des Säuretropfens von dunkelgrau zu weiſs und umgekehrt scheinen von abwechselnd vorwiegender Lösung des Bleis, bezw. des Quecksilbers herzurühren.

E. Mascart (2) hat gezeigt, daſs durch Aufstellung eines elektrisirten Drahtnetzes über verdunstenden Flüssigkeitsoberflächen die *Dampfbildung* vermehrt wird. Es ist das gewissermaſsen der umgekehrte Vorgang von der Elektricitätserzeugung durch Verdampfung.

F. Narr (3) hat das *Verhalten der Elektricität in verdünnten Gasen* untersucht, wobei Er sich an die Arbeit von Warburg (4) anlehnt. Nach Seinen Versuchen tritt der Elektricitätsverlust, den ein isolirter geladener Körper in verdünnten Gasen innerhalb einer mit der Erde verbundenen Hülle erfährt, in Folge zweier zeitlich getrennter und der Intensität nach durchaus verschiedener Processe ein, eines anfänglichen sehr rasch verlaufenden und sehr intensiven Ausströmungsprocesses und eines darauffolgenden stetigen und langsamen Zerstreuungsprocesses. Die Intensität des Ausströmungsprocesses wächst bei jedem Gase mit abnehmender Dichte und ist in Kohlensäure kleiner als in Luft, in Luft kleiner als in Wasserstoff. Die Differenzen zwischen diesen drei Gasen nehmen mit der Dichte ab. Narr schreibt dieses Verhalten der Bildung einer conden-

(1) JB. f. 1876, 109. — (2) Compt. rend. **86**, 575. — (3) Ann. Phys. [2] **5**, 145. — (4) JB. f. 1872, 106.

sirten Gasschicht auf dem Leiter zu, die wie alle Isolatoren eine gewisse von Natur und Beschaffenheit abhängige Elektricitätsmenge zu isoliren vermag, bei übermäſsiger Zufuhr aber einen starken Abfluſs der Elektricität gestattet.

Warren de la Rue und H. W. Müller (1) veröffentlichen Ihre Beobachtungen über die *Entladungen in verdünnten Gasen*, ausgeführt mit Ihrer groſsen Chlorsilberbatterie (2).

Siemens (3) hat sich in Seiner Präsidialadresse an die Society of Telegraph Engineers über die *praktische Anwendung der Elektricität* ausgesprochen.

Magnetisch-chemische Untersuchungen.

H. Herwig (4) hat bewiesen, daſs bei der Magnetisirung von Eisen eine *Wärmeentwicklung in Folge der Drehung der Molekularmagnete* (oder Molekularströme) stattfindet, welche verschieden ist von der durch die inducirten Ströme erzeugten.

W. Thomson (5) zieht folgende Schlüsse über *Thermomagnetismus.* Aus dem Verschwinden des Magnetismus aus dem Eisen bei heller Rothgluth folgt wegen der Verwandelbarkeit von Wärme in Arbeit, daſs ein Stück weiches Eisen, das bei mäſsiger oder schwacher Rothglühhitze von einem Magnet entfernt wird, sich abkühlen, wenn es ihm genähert wird, sich höher erhitzen muſs. Dasselbe gilt von Nickel und Kobalt, nur daſs dieser letztere Körper über die höher als 150° liegende Temperatur des Maximums seiner magnetischen Inductionsfähigkeit erwärmt sein muſs, denn zwischen 0 und 150° nimmt diese mit der Temperatur zu, weshalb in diesem Intervall sein Verhalten das entgegengesetzte von Eisen und Nickel ist. — Ein Krystall

(1) Phil. Transactions **169**, 155; Ann. chim. phys. [5] **13**, 433; **15**, 289; Lond. R. Soc. Proc. **27**, 374; Compt. rend. **86**, 1072. — (2) JB. f. 1868, 96; f. 1875, 95. — (3) Pharm. J. Trans. [3] **8**, 812. — (4) Ann. Phys. [2] **4**, 178. — (5) Phil. Mag. [5] **5**, 24; Ann. Phys. Beibl. **2**, 76.

mufs sich abkühlen, wenn er mit seiner Axe des gröfsten Magnetismus oder des kleinsten Diamagnetismus zwischen den Magnetpolen aus der axialen in die äquatoriale Lage gebracht wird; bei der umgekehrten Bewegung mufs er sich erwärmen.

Gaugain (1) hat Seine (2) *magnetischen Untersuchungen* auf Stahlröhren mit Kernen ausgedehnt. Er hat ferner gezeigt (3), dafs es für jeden Stahlstab eine mittlere Grenztemperatur giebt, bei welcher magnetisirt derselbe durch Temperaturänderungen keine vorübergehende Aenderung der Magnetisirung mehr erleidet.

G. Poloni (4) hat den *permanenten Magnetismus des Stahls bei verschiedenen Temperaturen* bestimmt und Interpolationsformeln für die Aenderungen des Magnetismus mit der Temperatur aufgestellt.

W. Thomson (5) hat den *Einflufs der Dehnung auf die Magnetisirung* von Eisen, Nickel und Kobalt (6) bestimmt und gleich Villari (7) gefunden, dafs es für Eisen bei jeder Belastung für die magnetisirende Kraft einen kritischen Punkt giebt, bei dem die Dehnung keine Wirkung mehr auf die Magnetisirung hat. Ein eiserner Flintenlauf, der durch eingeprefstes Wasser einem transversalen Druck ausgesetzt wurde, zeigte entgegengesetzte Wirkungen wie bei der Dehnung. Nickel- und Kobaltstäbe verhalten sich bei longitudinalem Zug insofern entgegengesetzt wie Eisen, als unterhalb der hier sehr bedeutenden kritischen magnetisirenden Kraft die Magnetisirung bei der Dehnung abnimmt.

A. L. Holz (8) hat die *Coërcitivkraft des Magneteisensteins* untersucht. Folgendes sind die Resultate. Das Maximum des permanenten Magnetismus des Magneteisensteins ist für gleich grofse Volumina nahezu so grofs und theilweise gröfser, als

(1) Compt. rend. **85**, 1014; Ann. Phys. Beibl. **2**, 53. — (2) JB. f. 1877, 173. — (3) Compt. rend. **86**, 536; Ann. Phys. Beibl. **2**, 283. — (4) Ann. Phys. Beibl. **2**, 523 aus L'elettricista **2**, 139. — (5) Lond. R. Soc. Proc. **27**, 439; Ann. Phys. Beibl. **2**, 607. — (6) Vgl. JB. f. 1875, 115; diese Abhandlung ist jetzt ausführl. erschienen Phil. Transactions **166**, 693. — (7) Pogg. Ann. **128**, 223. — (8) Ann. Phys. [2] **5**, 169.

das des glasharten Stahls. Der specifische Magnetismus desselben ist der gröſste aller bisher untersuchten magnetischen Körper. Bei den untersuchten kürzeren Stäben ist der remanente Magnetismus überwiegend; dasselbe gilt auch von dem specifischen Magnetismus des Magneteisensteins dem Stahl gegenüber. Der permanente Magnetismus wird im Magneteisenstein bei der Entmagnetisirung unter Einwirkung gleich groſser äuſserer Kräfte früher aufgehoben als im Stahl. Der nach Entfernung der äuſseren Magnetisirungskraft verschwindende Magnetismus ist im untersuchten Magneteisen geringer als im Stahl. — Die Hypothese, daſs die Gröſse der Coërcitivkraft der Gröſse der remanenten Drehung der Molekularmagnete (also auch des temporären Magnetismus) proportional sei, befindet sich demnach im Widerspruch mit der Erfahrung.

A. Righi (1) hat die von Jamin früher behauptete (2) *Concentration einer Eisensalzlösung am Pol eines Magnets* nicht wahrnehmen können.

Optisch-chemische Untersuchungen.

A. Crova (3) hat eine *spectrometrische Untersuchung verschiedener Lichtquellen* vorgenommen. Indem Er mittelst einer Thermosäule die Wärmeintensität von 6 verschiedenen Strahlengruppen des Sonnenspectrums und dann das Verhältniſs der Lichtintensitäten jeder dieser Strahlengruppen in 3 anderen Lichtquellen zur Intensität der entsprechenden im Sonnenspectrum mittelst des Glan'schen Photometers (4) bestimmte, erhielt Er, wenn jedesmal die Intensität der rothen Strahlen von der Wellenlänge 0,000 676 mm gleich 1000 gesetzt wurde, folgende Tabelle für die relativen Wärmeintensitäten der verschiedenfarbigen Bestandtheile in verschiedenen Lichtquellen.

(1) Ann. Phys. Beibl. **2**, 719 aus Nuovo Cimento [3] **3**, 235. — (2) Compt. rend. **42**, 485. — (3) Compt. rend. **87**, 322. — (4) JB. f. 1877, 175.

Wellenlängen	0,000 676	605	560	523	486	459
Sonnenlicht	1000	820	760	670	540	460
Elektrisches Licht . . .	1000	707	597	506	307	228
Drummond'sches Licht	1000	573	490	299	168	73
Moderateurlampe . . .	1000	442	296	166	80	27.

Man sieht, dafs die Schwächung der Strahlen nach dem violetten Ende hin für jede Lichtquelle eine andere ist und bei abnehmender Temperatur steigt.

O. N. Rood (1) lehrt ein Verfahren zur vergleichenden *Bestimmung der Lichtintensität verschiedenfarbiger Flächen.*

R. Günsberg (2) beschreibt ein *Colorimeter* zur Vergleichung der Farbenintensität von Flüssigkeiten mit einer Normalflüssigkeit.

J. Bottomley (3) theilt *colorimetrische Versuche* mit, bei denen aus der verschiedenen Tiefe des Eintauchens einer weifsen Scheibe in eine farbige Lösung bis zur Gleichheit der Farbenintensität mit einer in einer Normallösung desselben Stoffs eingetauchten gleichen Scheibe der Gehalt der ersteren an Farbstoff abgeleitet werden sollte. Die Resultate bei der freilich ziemlich unvollkommenen Versuchseinrichtung sind nicht sehr ermuthigend.

Th. Bayley (4) hat die *Beziehung zwischen der Farbe des Kupfers und seiner Salze*, namentlich der Kupfervitriollösung, untersucht. Er fand, dafs das von einer polirten Kupferplatte reflectirte Licht nach dem Durchgang durch sehr verdünnte Vitriollösung weifs erscheint, sodafs das durch Lösung durchgegangene Licht complementär zu dem von Kupfer reflectirten ist. Starke Kupfervitriollösung absorbirt das rothe Spectralende fast genau bis zur *D*-Linie. Das von der Kupferplatte reflectirte Licht hat, verglichen mit dem von weifsem Papier reflectirten, ein längeres und von *D* an glänzenderes Roth.

(1) Sill. Am. J. [3] **15**, 81; Phil. Mag. [5] **5**, 239. — (2) Dingl. pol. J. **228**, 457. — (3) Chem. News **38**, 191. — (4) Phil. Mag. [5] **5**, 222.

Gouy (1) hat die *Durchsichtigkeit farbiger Flammen* untersucht. Er fand, dafs die Flammen für solche Strahlen, die sie nicht ausgeben, vollkommen durchsichtig sind; die Absorption ist sicher unter 2 Proc. Stellt man zwei gleiche Flammen hintereinander und analysirt das von ihnen ausgehende Licht, so ist der Glanz der continuirlichen Spectraltheile der doppelte wie vorher (2); also ist die erste Flamme völlig durchsichtig für die das continuirliche Spectrum bildenden Strahlen der zweiten. Diefs gilt für sehr glänzende Natrium- und Kaliumflammen, sowie für die Salze des Aluminiums und Magnesiums. Für die hauptsächlichsten Bänder des Strontiums, Calciums und Baryums ist die Intensität nur 1,94 bis zweimal so stark, wie bei der einfachen Flamme, also eine schwache Absorption vorhanden. — Anders verhält es sich mit dem Licht der hellen Spectrallinien. Die Natriumlinie verdoppelt ihre Intensität bei geringem Glanz der erzeugenden Flamme. Wächst dieser, so wächst der Unterschied der Intensität gegen 2 erst proportional dem Glanz, dann langsamer, erreicht mit 1,38 ein Minimum, wächst wieder langsam zu einem Maximum 1,45 bei einem 2 bis 3 mal so grofsen Glanz als dem Minimum entspricht und nimmt dann sehr langsam ab, bis bei etwa dem 10 fachen Glanz als der ist, wobei das Minimum stattfindet, die Intensität = 1,35 von der der einfachen Flamme ist. Bei der rothen Doppellinie des Kaliums nähert sich die Intensität, bei Verstärkung der Lichtintensität auf das Siebenfache, dem Werthe 1,46. Bei der rothen Lithiumlinie ist das Minimum 1,32, das Maximum 1,39. Die blaue Strontiumlinie gab das Minimum 1,33, die violette Rubidiumlinie ($\lambda = 4202$) gab 1,42 und die violette Calciumlinie 1,25. — Es gilt diefs für Flammen von verschiedener Dicke. Sehr dicke Flammen geben aber die Spectrallinien in der Form von breiten Bändern.

(1) Compt. rend. **86**, 878, 1078. — (2) Bezüglich der Intensitätsbestimmung vgl. JB. f. 1877, 175.

F a v é (1) hat eine *Erklärung von Farbe, Absorption, Phosphorescenz und Fluorescenz* auf Grund der Annahme gegeben, dafs die kleinsten Theilchen der Materie „constitutive" Schwingungen von der Geschwindigkeit der Aetherschwingungen des Lichtes ausführen. Durch auffallende synchrone oder in einfachen Schwingungsverhältnissen stehende Lichtwellen werden die constitutiven Schwingungen verstärkt und zu selbständiger Erregung von Lichtwellen im umgebenden Aether befähigt (Fluorescenz). Nach Unterbrechung des auffallenden Lichtes können die Körpertheilchen, die im Allgemeinen eine viel gröfsere lebendige Kraft besitzen als die Aethertheilchen, noch einige Zeit eine Bewegung der letzteren unterhalten, bis ihr Vorrath an Energie erschöpft ist (Phosphorescenz). Beim Durchgang von Aetherschwingungen durch ein glühendes Gas werden die synchronen Schwingungen der materiellen Gastheilchen unerheblich verstärkt, während die übrigen Schwingungen ungeschwächt durch den äthererfüllten Zwischenraum durchgehen. Erstere Schwingungen erscheinen deshalb aus dem durchgegangenen Licht fortgenommen, d. h. absorbirt. Wärme- und Lichtschwingungen sind qualitativ nicht von einander verschieden.

E. L o m m e l (2) hat die *Fluorescenz* vieler Stoffe in Bezug auf Seine früher schon gemachte Eintheilung (3) in drei Klassen untersucht. Die I. Klasse bilden Körper, bei welchen jeder erregungsfähige homogene Lichtstrahl das ganze Fluorescenzspectrum hervorruft. In den folgenden Tabellen bezeichnen in Theilen der B u n s e n'schen Spectralskale die Zahlen der zweiten Columne den Theilstrich, bei dem die Fluorescenz im Spectrum beginnt, die dritte Columne die Ausdehnung des Fluorescenzspectrums.

Fluorescenz erster Art:

Chlorophyll	28	26 bis 40
Naphtalinroth	41	27 „ 60
Brasileïn mit Soda	47	29 „ 65

(1) Compt. rend. 86, 92, 289. — (2) Ann. Phys. [2] 3, 113. — (3) JB. f. 1876, 140; f. 1877, 177.

Fluorescenz erster Art :

Purpurin mit Alaun	47	26 bis 68
Safflorcarmin	48	32 „ 69
Eosin	50	28 „ 77
Purpurin, äther. Lösung	55	30 „ 75
Fluoresceïn	59	30 „ 88
Uranglas	75	35 „ 86.

Alle diese Körper zeigen starke Absorptionsstreifen, lebhafte Farben, im festen Zustand Oberflächenfarben und anomale Dispersion; ihr fluorescirendes Spectrum ist überall gleichfarbig. — II. Klasse : Körper, bei welchen jeder erregungsfähige Lichtstrahl nur diejenigen Strahlen des Fluorescenzspectrums hervorruft, welche eine geringere oder höchstens gleich grofse Brechbarkeit besitzen, als er selbst.

Fluorescenz zweiter Art :

Thiomelansäure	31	30 bis 117
Sandarak	34	25 „ 132
Kienrufsauszug mit Schwefelkohlenstoff	37	33 „ 112
„ „ Terpentinöl . .	49	34 „ 120
„ „ Aether . . .	52	35 „ 128
Phosphorsäureäther des Thymols .	53	25 „ 155
Sulfoanthracensäure	63	30 „ 140
Diphenylamin	65	36 „ 118
Malzzucker	68	29 „ 120
Curcumatinctur	69	32 „ 93
Quassiatinctur	71	34 „ 135
Stechapfelsamenauszug	79	34 „ 121
Morin-Thonerdelösung	85	37 „ 106
Sandelholzauszug mit Soda	85	29 „ 120
Guajak	86	33 „ 150
Salpeters. Uran	87	31 „ 97
Farbloses Glas	89	30 „ 130
Anthracen, alkohol. Lösung . .	90	31 „ 160
Schwefels. Chinin	109	32 „ 140
Petroleum	110	38 „ 149
Fraxin	115	32 „ 128
Aesculin	116	35 „ 135
Sulfochloranthracensäure	136	32 „ 150
Dichloranthracen	141	35 „ 158
Flufsspath	142	32 „ 148.

Alle diese Körper zeigen nur eine einseitige Absorption des brechbareren Spectralendes; ihr fluorescirendes Spectrum ist ungleichfarbig mit allmählicher Aenderung des Farbentons und wird erst gleichfarbig von jener Stelle an, wo das Spectrum des Fluorescenzlichtes endigt. — III. Klasse : Körper, deren Fluorescenzspectrum aus zwei Theilen besteht, deren einem die Fluorescenz erster Art, dem anderen die Fluorescenz zweiter Art eigen ist.

Zusammengesetzte Fluorescenz :

Chamäleïngrün	28	28 bis 42; 49 bis 165
Chamäleïnblau	35	28 „ 45; 45 bis 60; 60 bis 150
Orseille	38	30 „ 54; 54 „ 83
Chamäleïnroth	40	30 „ 58; 63 „ 120
Lackmus	44	32 „ 55; 55 „ 79
Fluoranilin	46	30 „ 64; 64 „ 110
Brasileïn	47	29 „ 65; 65 „ 80.

Der erste, weniger brechbare Theil des fluorescirenden Spectrums ist in seiner ganzen Ausdehnung gleichfarbig, der brechbarere ist anders gefärbt und zeigt eine allmähliche Aenderung des Farbentons, welcher erst gleichfarbig wird von der Stelle an, wo das Gesammtspectrum des Fluorescenzlichtes aufhört. Diese Körper verhalten sich wie Mischungen aus einer Substanz der ersten mit einer solchen der zweiten Klasse.

Lommel (1) giebt auch eine mathematisch-physikalische *Theorie der Fluorescenz,* welche sowohl die Emissions- und Absorptionserscheinungen, als auch die sämmtlichen von Ihm beobachteten Fluorescenzerscheinungen sehr vollständig erklärt und der sich eine *Theorie der normalen und anomalen Dispersion* (2) und eine solche der Doppelbrechung (3) desselben Verfassers anschliefsen.

H. Dufet (4) hat die *Veränderung des Brechungsindex in isomorphen Salzgemischen* untersucht. Er liefs die isomorphen

(1) Ann. Phys. [2] **3**, 251. — (2) Ann. Phys. [2] **3**, 339; vgl. JB. f. 1872, 134. — (3) Ann. Phys. [2] **4**, 55. — (4) Compt. rend. **86**, 881.

Salze schwefels. Magnesia mit 7 Aeq. Wasser und schwefels. Nickel mit 7 Aeq. Wasser, deren Grundgestalt eine gerade rhombische Säule von 91°10′ Säulenwinkel für Nickel und 90°38′ für Magnesia ist, in verschiedenen Proportionen zusammenkrystallisiren und bestimmte jedesmal den mittleren der drei Hauptbrechungsindices. Aus den beiden entsprechenden Indices $n =$ 1,4554 des reinen $MgSO_4 + 7 H_2O$ und $n' =$ 1,4893 des reinen $NiSO_4 + 7 H_2O$ berechnet sich der Index einer Mischung, die p Aequivalente des ersten auf p' des zweiten enthält, sehr genau nach der Formel :

$$N = \frac{pn + p'n'}{p + p'}.$$

Sie verhalten sich also wie Mischungen indifferenter Flüssigkeiten.

C. S. Hastings (1) hat die *Veränderung der optischen Constanten durch die Temperatur* an Kronglas- und Flintglasprismen bestimmt. Er fand, daſs die Veränderung eines Brechungsindex durch die Formel :

$$k = \alpha + \frac{\beta}{\lambda^2}$$

dargestellt werden kann, wenn λ die Wellenlänge bedeutet. Es zeigte sich, daſs die Veränderung der Dispersion, welche durch das zweite Glied dargestellt wird, ungemein viel gröſser ist, als die durch das erste Glied dargestellte eigentliche Refraction. Die Gröſse von k zeigt, daſs man bei Bestimmungen des Brechungsindex die Temperatur berücksichtigen muſs, wenn man Fehler in der fünften Decimalstelle vermeiden will. — Bei drei Glassorten, wie sie zu Fernrohrobjectiven verwandt werden, fand sich die Temperaturveränderung des Dispersionsvermögens diesem nahezu proportional, so daſs eine Combination solcher Gläser, die bei einer Temperatur achromatisch ist, diese Eigenschaft innerhalb eines mäſsigen Temperaturintervalls behält.

H. C. Sorby (2) lehrt den *Brechungsindex dünner Flüssigkeitsschichten* unter dem Mikroskop bestimmen durch Messung

(1) Sill. Am. J. [3] **15**, 269. — (2) Chem. Soc. J. **33**, 487.

der Veränderung der Bildweite eines durch die Schicht betrachteten Punktes.

Mascart (1) hat die *Brechungsindices einiger Gase und Dämpfe* gegen Luft bestimmt. Um den Einfluſs des Druckes zu beseitigen, der bei den neuuntersuchten Körpern viel bedeutender als bei den früher (2) behandelten ist, wurden die Beobachtungen bei möglichst geringen Drucken und bei der Temperatur von 12° angestellt. Die Refraction, d. h. der 1000 fache Ueberschuſs des Brechungscoëfficienten über Eins ergab sich für Chlor = 2,63, Brom = 3,85, Salzsäure = 1,52, Bromwasserstoffsäure = 1,95, Jodwasserstoffsäure = 3,10, Blausäure = 1,49, Schwefelwasserstoff = 2,12, Ammoniak = 1,29, Wasserdampf = 0,88, Einfach-Chlorphosphor = 5,92, Schwefelkohlenstoff = 5,05. Wegen des Druckeinflusses sind die älteren Resultate Dulong's im Allgemeinen etwas gröſser als diese. In einer anschlieſsenden Abhandlung giebt Derselbe (3) die analogen Zahlen für eine Reihe organischer Verbindungen.

Gas	Formel	Refraction	Siedepunkt
Sumpfgas	CH_4	1,51	—
Chlormethyl . . .	CH_3Cl	2,96	—
Brommethyl . . .	CH_3Br	3,28	8°
Jodmethyl . . .	CH_3J	4,38	43,5
Cyanmethyl . . .	CH_3Cy	2,64	82
Chloroform . . .	$CHCl_3$	4,98	61
Vierf.-Chlorkohlenst.	CCl_4	6,05	77
Methylessigäther	CH_3O, C_2H_3O	3,87	57
Methylalkohol . .	CH_4O	2,12	69
Methyläther . . .	C_2H_6O	3,03	—
Oelbildendes Gas .	C_2H_4	2,46	—
Chloräthyl . . .	C_2H_5Cl	4,01	15,5
Bromäthyl . . .	C_2H_5Br	4,16	18
Jodäthyl	C_2H_5J	5,47	72
Dichloräthylen . .	$C_2H_4Cl_2$	4,82	85

(1) Compt. rend. **86**, 321. — (2) JB. f. 1874, 148. — (3) Compt. rend. **86**, 1182.

Gas	Formel	Refraction	Siedepunkt
Ameisensäureäther .	$C_2H_5CO_2H$	4,05	54
Essigäther	$C_2H_5, C_2H_3O_2$	4,79	74
Alkohol	C_2H_6O	3,01	—
Aether	$C_4H_{10}O$	5,25	—
Aldehyd	C_2H_4O	2,76	—
Aceton	C_3H_6O	3,74	57
Acetylen	C_2H_2	2,075	—
Allylen	C_3H_4	4,04	—
Chlorallyl	C_3H_5Cl	4,91	45
Propylen	C_3H_6	3,81	—
Amylen	C_5H_{10}	5,76	40
Amylenwasserstoff .	C_5H_{12}	5,82	30
Benzol	C_6H_6	6,20	79,5.

Die Refraction von zusammengesetzten Gasen ist in der Regel geringer, als die Summe derjenigen der auf gleiches Volumen bezogenen Bestandtheile. Körper von gleicher Elementarzusammensetzung und gleichem Volumen haben oft, aber nicht immer gleiche Refraction, wie z. B. Methyläther und Aethylalkohol.

W. G. Adams (1) hat der Physical Society in London ein *neues Polariskop* für Beobachtung der Krystallfarben und Bestimmung der Achsenwinkel vorgelegt.

V. v. Lang (2) beschreibt eine für krystalloptische Arbeiten zweckmäfsige *Verbindung des Spectralapparats mit dem Achsenwinkelapparat.*

Derselbe (3) hat die *optischen Constanten des Gypses* bestimmt und für die Fraunhofer'schen Linien *B* bis *G* folgende Hauptbrechungsindices, Winkel *o* der optischen Achsen und Dispersion ϑ der Mittellinie in der Symmetrieebene gefunden :

Linie	α	β	γ	o	ϑ
B	1,517 427	1,526 293	1,527 251	57°18′	0°18′,8
C	518 325	527 217	528 142	57°42′	4,9
D	520 818	529 574	530 483	58° 8′	0,0
E	523 695	532 568	533 552	58° 6′	7,4
F	526 269	535 010	535 994	57°28′	17,9
G	530 875	539 751	540 736	56°13′	46,0.

(1) Chem. News 37, 271. — (2) Zeitschr. Kryst. 2, 492. — (3) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 76, 793.

Der Winkel der optischen Achsen hat also für die Linie D ein Maximum und die Dispersion der Elasticitätsachsen in der Symmetrieebene ist anomal. Der Winkel ϑ hat für die Linie D ein Minimum, das in der letzten Columne = 0 gesetzt ist, so daſs derselbe Winkel für alle anderen Strahlen positiv ist. Die Temperatur variirte bei den verschiedenen Messungen zwischen 16 und 18°.

Matthieſsen (1) hat mittelst des Abbe'schen Refractometers dieselben Constanten für die Natriumlinie am Gyps und am Glimmer bestimmt und gefunden :

Gyps	α = 1,5195	β = 1,5218	γ = 1,5283	
Glimmer	1,5692	1,6049	1,6117	o = 17°47′40″.

R. T. Glazebrook (2) hat die *optischen Constanten des Arragonits* bestimmt. Die drei Hauptbrechungsindices sind 1,68560; 1,68115 und 1,53013. Der Winkel der optischen Achsen = 31°0′0″. Die Fortpflanzung ebener Wellen entsprach mit groſser Genauigkeit der Gleichung der Fresnel'schen Wellenoberfläche.

A. Sadebeck (3) hat die *optischen Constanten des Methenylorthophenylendiamins* bestimmt. Die Krystalle gehören dem rhombischen System an und die Ebene der optischen Achsen liegt in der Ebene der Nebenachsen, die erste Mittellinie ist die *b*-Achse; der Achsenwinkel = 86°45′10″. Die Dispersion ist so, daſs der Winkel der optischen Achsen für rothes Licht kleiner als für violettes ist. Der optische Charakter ist positiv; die Hauptbrechungsverhältnisse für Natriumlicht α = 1,6088, β = 1,6122, γ = 1,6161.

Bertin (4) ruft Seine älteren Beobachtungen (5) über die *optische Structur des Eises* ins Gedächtniſs zurück und bemerkt, daſs das *künstliche* Eis aus einem Aggregat verschieden orientirter Krystalle bestehe und deshalb in Stücken nicht die Farbenringe einachsiger Krystalle im polarisirten Licht zeige. Dasselbe

(1) Ann. Phys. Beibl. **8**, 405 aus Schlömilch, Zeitschr. f. Mathematik u. Physik **28**, 187. — (2) Lond. R. Soc. Proc. **37**, 496. — (3) Ann. Phys. [2] **5**, 572. — (4) Ann. chim. phys. [5] **13**, 283. — (5) JB. f. 1863, 143; f. 1864, 125.

zeigt auch nicht die sechsseitigen Sterne, die man beim Durchleiten eines intensiven Lichtbündels durch eine natürliche Eisscholle auf einem Schirme bemerkt.

A. Bertin (1) macht Mittheilung über die *optischen Eigenschaften von Gelatinblättchen.* Er goſs concentrirte warme Gelatinlösung auf eine vorher mit Ochsengalle abgespülte Glasplatte und erhielt Gelatinblättchen von $^1/_4$ bis $^3/_4$ mm Dicke. Diese zeigten starke Drehung der Polarisationsebene (4^0 bei 1 mm Dicke) und ziemlich bedeutende negative Doppelbrechung. Gummi und Dextrin zeigen positive Doppelbrechung. Die Erscheinungen rühren bei der Gelatine von Zusammenziehung, beim Gummi vom Aufblähen beim Erkalten her.

A. Hurion (2) veröffentlicht Untersuchungen über die *anomale Dispersion.* Zuerst bestimmte Er die Dispersion des Joddampfes für die rothen und für die violetten Linien des zwischen Cadmiumelektroden überspringenden Inductionsfunkens und fand bei der Dampftemperatur 100^0 und der äuſseren Temperatur 10^0 den Brechungsindex für Roth $n = 1,00205$, für Violett $n = 1,00192$; das negative Dispersionsvermögen ist also :

$$\frac{n'-1}{n-1} = 0,06,$$

also ungefähr so groſs wie das positive des Glases. Für Jodlösung (0,2 Proc. Jod in Schwefelkohlenstoff) ergab sich der für das feste Jod berechnete Brechungsindex für die Linie $C = 2,074$, für $G = 1,982$, das Dispersionsvermögen $= 0,08$. Ferner wurden untersucht : eine alkoholische Anilinblaulösung, eine concentrirte und eine aus dieser durch Zusatz eines gleichen Volumens Alkohol verdünnte alkoholische Fuchsinlösung und eine wässerige Lösung von übermangans. Kali. Die Resultate sind folgende :

(1) Ann. chim. phys. [5] **15**, 129. — (2) Ann. Phys. Beibl. **2**, 79 aus Ann. de l'école norm. [2] **6**, 367.

	λ	Anilin-blau	Fuchsin conc.	Fuchsin verdünnt	Alkohol	Uebermangans. Kali
Rothe Cadmiumlinie	0,644	1,373	1,377	1,372	1,364	1,340
Grüne Thalliumlinie	0,534	—	1,382	1,376	1,365	1,345
Grüne Cadmiumlinie	0,515	—	—	—	—	1,342
Blaue „	0,468	1,369	—	—	—	—
Violette „	0,441	1,374	1,366	1,370	1,371	1,346.

Die Zahlen beim übermangans. Kali stimmen mit denen von Kundt (1) gut überein.

Thollon (2) giebt Beschreibung und Theorie eines neuen *geradsichtigen Spectroskops* von bedeutender Leistungsfähigkeit.

A. S. Herschel (3) empfiehlt eine bequeme *Skala für Taschenspectroskope.*

B. Hasselberg (4) hat eine *Umrechnung der Kirchhoff'schen Spectralskala auf Wellenlängen* vorgenommen und eine Reductionstafel beigefügt, welche praktisch sehr brauchbar ist und Resultate liefert, die sich den Ångström'schen Bestimmungen sehr genau anschliefsen.

L. Pfaundler (5) hat mit Anwendung des Doppler-schen Princips auf die fortschreitende Bewegung der Gasmoleküle die *Verbreiterung der Spectrallinien* berechnet. Bei der Annahme, dafs alle Moleküle gleiche Geschwindigkeit besitzen, berechnet Er für die Linie F bei der Funkentemperatur = 5000° eine Verbreiterung von $^1/_{24}$ des Abstandes der beiden D-Linien, die mittelst des Reversionsspectroskops mefsbar wäre.

J. Rand Capron (6) hat ein Buch mit 136 autotypirten *Spectralbildern* veröffentlicht, wovon 50 verschiedenen Gasen, die übrigen wesentlich Metallen angehören. Die Dimensionen der Bilder sind möglichst denen im Werk von Lecoq de Boisbaudran (7) angepafst und für den praktischen Spectralanalytiker sehr brauchbar.

(1) JB. f. 1872, 135. — (2) Compt. rend. 86, 329, 595. — (3) Ann. Phys. Beibl. 2, 560 aus Nature 18, 300. — (4) N. Petersb. Acad. Bull. 25, 131. — (5) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 76, 852. — (6) Photographed Spectra. London, Spon 1877; angezeigt Ann. Phys. Beibl. 2, 414. — (7) JB. f. 1874, 152.

H. W. Vogel (1) hat im *Spectrum der Schiefsbaumwolle*, das schon Lohse (2) beschrieben hat, vorzugsweise die Linien des Chlorcalciumspectrums erkannt, welche daher rühren, dafs man zum Auswaschen der Pyroxyline gern kalkhaltige Wässer anwendet.

A. Schuster (3) hat die *Spectren des Sauerstoffs* beobachtet. Er vermied besonders sorgfältig die Verunreinigung durch Kohlenoxyd, das in den meisten mit Sauerstoff erfüllten Geifsler'schen Röhren vorhanden ist. Es liefsen sich deutlich vier Spectra unterscheiden: 1. ein continuirliches bei der niedrigsten Temperatur, wobei der Sauerstoff leuchtend wird. Dieses darf nicht verwechselt werden mit dem continuirlichen Spectrum, das bei hohem Druck den Hintergrund des Linienspectrums bildet. 2. Das elementare Linienspectrum entsteht, wenn ein starker Funken bei Atmosphärendruck durch Sauerstoff geht und kann durch Einfügung einer Leydener Flasche bei jedem Druck erhalten werden. Einige der Linien sind von Thalén gemessen worden, andere fehlen bei ihm. 3. Das zusammengesetzte (compound) Linienspectrum ist das von Plücker und von Wüllner (4) beschriebene mit vier Linien, einer in Roth, zweien in Grün und einer in Blau. Es erscheint bei fortschreitender Verdünnung zuerst im capillaren Theil der Röhre, sogleich nachdem das continuirliche Spectrum verschwunden ist. Einschalten einer Leydener Flasche wandelt es sofort in das elementare Linienspectrum um. 4. Das Spectrum des negativen Pols, welches schon Wüllner (5) richtig charakterisirt hat.

J. N. Lockyer (6) legt Seine spectralanalytischen Erfahrungen bezüglich der *Hypothese, dafs die sogenannten Elemente zusammengesetzte Körper seien,* dar. Seine Vergleichungen haben Ihn zu dem Ergebnifs geführt, dafs identische Linien in verschiedenen Spectren nicht ausschliefslich auf Verunreinigungen des einen Stoffs durch den andern zurückgeführt werden können,

(1) Ann. Phys. [2] **3**, 615. — (2) JB. f. 1873, 151. — (3) Lond. R. Soc. Proc. **27**, 383. — (4) JB. f. 1868, 125; f. 1869, 178. — (5) JB. f. 1872, 144. — (6) Lond. R. Soc. Proc. **28**, 157.

dafs dagegen die früher schon von Ihm verfolgten (1) Aenderungen der Spectren von Verbindungen mit fortschreitender Dissociation bei Temperaturerhöhung einen ganz gleichen Verlauf darbieten, wie die aufeinander folgenden Aenderungen der Spectren einiger Elemente. Man denke sich vier Oefen A, B, C, D von sehr verschiedener Temperatur, A mit der höchsten, D mit der tiefsten Temperatur. In A glühe ein Körper α, dessen Spectrum der Einfachheit halber als aus einer einzigen hellen Linie bestehend angenommen werde. Der Körper sei im Stande, bei der niedrigeren Temperatur des Ofens B mit sich selbst oder einem anderen Körper eine Verbindung β zu bilden. Im Ofen B soll dieser zusammengesetzte Körper allein glühen. Sein Spectrum ist dann von dem in A verschieden und möge aus zwei Linien bestehen. Im Ofen C kann bei noch niedrigerer Temperatur eine höhere Verbindungsstufe γ bestehen mit einem complicirteren Spectrum von z. B. drei Linien und endlich in D ein noch complicirterer Körper δ mit vier Spectrallinien. Bringt man nun z. B. den Körper δ in den Ofen A, so werden alle vier Spectren zugleich erscheinen, und zwar werden zuerst die Linien von δ am stärksten auftreten, dann die von γ, dann β und endlich α, welches schliefslich allein übrig bleibt, während die anderen mit fortschreitender Dissociation verschwinden. In den Oefen B, C, D werden aber nicht allein die den Körpern β, bezw. γ, bezw. δ eigenthümlichen Linien γ allein vorhanden sein, sondern da bei jedem Temperaturgrad theilweise Dissociationen stattfinden, so wird im Spectrum von β auch ganz schwach die Linie α zu erkennen sein; im Spectrum von γ die Linien von α und von β. Der bei der niedrigsten Temperatur glühende Körper γ wird also das complicirteste Spectrum besitzen, insofern darin aufser den vier eigenen starken Linien auch noch in abnehmendem Grade der Feinheit die von γ, von β und selbst die von α enthalten sein werden. Ist der Ofen A zwar heifser als B, aber

(1) JB. f. 1873, 152 u. 153 unten.

doch nicht im Stande, β, γ und δ völlig in α zu dissociiren, so werden die Linien dieser Körper auch in schwachem Maaſse im Spectrum der Substanzen in A auftreten können und die Spectren der Körper in den vier Oefen werden sich nur durch die relative Intensität der den einzelnen Verbindungen charakteristischen Linien unterscheiden, derart, daſs bei der höchsten Temperatur die dem α eigenthümliche Spectrallinie, bei der niedersten die dem δ eigenthümlichen am stärksten erscheinen. Bei Aenderungen der Temperatur müssen also die Spectrallinien verschiedene Grade der Stärke und relativen Helligkeit durchlaufen. Diese Erscheinung zeigen nun nicht nur die Spectren von Körpern, die als zusammengesetzte bekannt sind, sondern auch mehrere Elemente. Bei Calcium hat Lockyer selbst schon früher diesen Wechsel verfolgt (1), bei Eisen hat Er jetzt ähnliches Verhalten gefunden; das Auftreten der stärker brechbaren Lithiumlinien wird auch nur bei höherenTemperaturen beobachtet, und endlich der Wasserstoff zeigt beim Uebergang von den niedrigsten zu den höchsten Temperaturen einen ganz entsprechenden Intensitätswechsel seiner Linien, wie in der Abhandlung an der Hand von Zeichnungen ausführlich dargelegt wird.

E. Wiedemann (2) hat die *Natur der Spectren* durch theoretische, auf die kinetische Gastheorie gestützte Betrachtungen über die möglichen Bewegungsarten der Gasmoleküle zu erklären gesucht. Um zu entscheiden, ob der elektrische Funke die Lichtphänomene in verdünnten Gasen allein durch eine Temperaturerhöhung hervorruft, oder ob er auf verschiedene Körper in verschiedener Weise einwirkt, wurden die *Spectra gemischter Gase* untersucht. Es ergab sich, daſs bei Mischungen von Quecksilber- oder Natriumdampf einerseits mit Wasserstoff oder Stickstoff andererseits unter Drucken von 10 bis 100 mm bei niedriger Temperatur vorwiegend die Linien des Wasserstoffs bezw. Stickstoffs auftreten, während bei Temperatur-

(1) JB. f. 1876, 144. — (2) Ann. Phys. [2] **5**, 500; Compt. rend. **87**, 866, mit Berichtigung daselbst 921.

erhöhung diese nach und nach ganz verschwinden und den Quecksilber- bezw. Natriumlinien ausschliefslich das Feld überlassen, so dafs wahrscheinlich die Ueberführung der Elektricität von einem Theilchen zum anderen bei verschiedenen Stoffen in verschiedener Weise erfolgt.

G. Ciamician (1) hat die *Spectren der chemischen Elemente und ihrer Verbindungen* verglichen. Er wandte den Fulgurator von Delachanal (2) an und bei allen Versuchen denselben Inductionsapparat, um gleicher Temperatur sicher zu sein, die bei A. Mitscherlich's (3) und Diacon's (4) Untersuchungen nicht vorhanden war. Er findet in Seinen Beobachtungen Bestätigung des Satzes, dafs den freien Atomen Linienspectra, den Molekülen Bandenspectra zukommen. Die Hauptbedingung für das Zustandekommen glänzender Verbindungsspectren ist die, dafs sich im Molekül der Verbindung beide Bestandtheile das Gleichgewicht halten, wie im Strontium- und Calciumoxyd. Herrscht ein Bestandtheil stark vor, so bestimmt dieser mehr die Natur des Spectrums. Nicht flüchtige Verbindungen liefern continuirliche Spectren. — Aus den der Abhandlung beigefügten Abbildungen der Spectren von 31 Elementen folgert Ciamician, dafs bei chemisch verwandten Elementen die Spectrallinien sich entweder einzeln oder gruppenweise entsprechen. Danach hat jede natürliche Gruppe von Elementen ihr eigenes Spectrum, welches bei den einzelnen Gliedern der Gruppe nur dadurch verschieden erscheint, dafs die homologen Linien oder Liniengruppen nach der einen oder nach der anderen Seite hin verschoben erscheinen und dafs mitunter gewisse Linien oder Gruppen in die unsichtbaren Theile des Spectrums zurücktreten. Eine Zunahme der Wellenlänge homologer Linien bei verwandten Elementen soll einer „gröfseren Intensität der chemischen lebendigen Kraft dieser Elemente“ entsprechen. Die 31 Elemente gruppiren sich in dem ange-

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **76**, 499. — (2) [illegible] 1875, 121. [illegible] f. 1862, 31; f. 1864, 112. — (4) JB. f. 1863, 111

deuteten Sinne folgendermaßsen : Cs, Rb, K, Na; Ba, Sr, Ca, Mg; Cd, Zn; Li, Th, Bi, Pb; Fe, Co, Ni; Mn, Cr; Hg, Ag, Cu; Pt, Pd, Au; Cl, Br, J; P, As, Sb. — Auch bei Verbindungen chemisch verwandter Elemente entsprechen sich die Verbindungsbänder sehr oft. Die Verbindungen des Baryums mit den Halogenen haben je zwei homologe Bänder, die Verbindungen des Strontiums mit Chlor und Brom haben fünf homologe Bänder, Chlorcalcium und Bromcalcium sogar sechs; Strontiumoxyd und Calciumoxyd haben vier homologe. Aehnliche Analogieen zeigen sich bei den Oxyden von Chrom und Mangan und den Chloriden von Pt, Pd und Au. — Bei Zink und Cadmium scheinen die Differenzen der Wellenlängen homologer Linien einfache Vielfache einer und derselben Zahl zu sein; ähnlich bei Cu, Ag, Hg. — Die von Lecoq de Boisbaudran (1) aufgestellten Beziehungen hat Ciamician nicht bestätigt gefunden.

G. Ciamician (2) hat auch den *Einfluſs des Drucks und der Temperatur auf die Spectren von Gasen und Dämpfen* verfolgt und theilt folgende vorläufigen Resultate mit. Im Spectrum der drei *Halogene* erscheinen bei Druckerhöhung die Linien verwaschen und es tritt ein continuirlich erleuchteter Hintergrund auf. Gewisse Linien im rothen Feld bei Chlor und Jod behalten stets ihre volle Schärfe und Feinheit. Die Aenderungen der relativen Intensität der Spectrallinien bei verschiedenen Drucken sind bei den drei Stoffen sehr verschieden. Das *Schwefel*spectrum wird durch Druck nur insofern geändert, als im Roth ein continuirlicher Hintergrund auftritt. *Phosphor* und *Arsen* zeigen sich gegen Druck unempfindlich. Bei Arsen wurde bei mäſsigem Druck und ohne Leydener Flasche ein nahezu continuirliches Spectrum erster Ordnung bemerkt, das durch Vermehrung der Dichte oder Einschaltung der Flasche dem Linienspectrum zweiter Ordnung Platz macht. Bei den Metallen

(1) JB. f. 1870, 181; f. 1871, 170. — (2) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 77, 839.

treten bandartige Verbreiterungen der Spectrallinien auf. Beim *Quecksilber* ist namentlich die Verbreiterung der grünen und der violetten Linie auffallend. Beim *Natrium* wurde die sehr beträchtliche Verbreiterung nur an dem umgekehrten *D*-Linienpaar beobachtet, welches bei Druckerhöhung in ein einziges dunkles Band verschmilzt.

W. R. Grove (1) hat die *Spectren der Entladung in* Geifsler'*schen Röhren* untersucht und bei sorgfältiger Vergleichung gefunden, dafs die Spectren des blauen Glimmlichtes um die negative Elektrode und des carminrothen positiven Lichtes, wenn auch auf den ersten Blick sehr verschieden, doch ganz ähnliche Structur haben. Er vermuthet, dafs die Verschiedenheit von einer elektrischen Polarität herrührt, die den Gasmolekülen, wenn sie dieselben auch nicht wirklich zersetzt, doch etwas wie eine chemische Polarität ertheilt.

Paalzow (2) hat das *Sauerstoffspectrum* in Röhren mit Elektroden von concentrirter Schwefelsäure beobachtet und bis zu Drucken von 200 mm immer nur ein einziges Spectrum von fünf hellen Linien von den Wellenlängen 602, 558,2, 519, 481, 453 Milliontel Millimeter bemerkt, welche sämmtlich scharf nach der rothen und verwaschen nach der violetten Seite sind. Das Spectrum an beiden Polen fand Er gleich, wie auch beim Wasserstoff und Stickstoff, der nur eine Verstärkung von zwei seiner Linien zeigt.

R. Meldola (3) erklärt das von H. Draper (4) constatirte *Vorkommen heller Sauerstofflinien im Sonnenspectrum* durch das Emporreichen des Sauerstoffs in die äufsersten Regionen der Chromosphäre, wo die Temperatur schon hinlänglich tief ist, um eine Verbindung der in den tieferen Schichten völlig dissociirten Gase, namentlich Sauerstoff und Wasserstoff, zu gestatten. Durch diesen Procefs werde aber neue Temperaturerhöhung und Lichtentwicklung bedingt und es würden die aus

(1) Lond. R. Soc. Proc. **28**, 181. — (2) Berl. Acad. Ber. 1878, 705. — (3) Sill. Am. J. [3] **16**, 290; Phil. Mag. [5] **6**, 50. — (4) JB. f. 1877, 188.

der tiefer liegenden umkehrenden Schicht austretenden, durch Absorption geschwächten Strahlen des Sauerstoffs neu verstärkt, während die viel kräftiger absorbirten Wasserstofflinien eine verhältniſsmäſsig geringere Lichtzunahme erführen und deshalb nicht als helle, sondern noch immer als dunklere Linien erschienen. A. Schuster (1) findet die hellen Linien, die mit denen seines Compound-Spectrums (2) zusammenfallen, erklärlich, wenn man annimmt, daſs an einer Stelle zwischen der Photosphäre und der umkehrenden Schicht die Temperatur gerade die zur Umwandlung des Linienspectrums des Sauerstoffs in das Compound-Spectrum erforderliche sei.

K. Vierordt (3) hat für Seinen Apparat zur *quantitativen Spectralanalyse* (4) den Einfluſs der Verschmälerung des Eintrittsspaltes auf Farbenton und Helligkeit untersucht und ohne alle praktische Bedeutung gefunden. Sodann hat Er eine experimentelle Bestimmung der Fehlergröſse der Lichtstärkemessungen mittelst der Verengerung der einen Hälfte des Eintrittsspaltes vorgenommen und Verfahrungsweisen angegeben, wie die sehr geringen Fehler vollständig corrigirt werden können.

P. Glan (5) hat den *Einfluſs der Dichte eines Körpers auf die Menge des von ihm absorbirten Lichtes* zu bestimmen gesucht, indem Er über die absorbirenden Substanzen in concentrirter Lösung eine Schicht des Lösungsmittels brachte und die Absorption erst im unvermischten, dann im gemischten Zustand beider Mengen bestimmte. Es ergab sich, daſs ein sehr geringer Einfluſs der Dichte bemerklich war und zwar nehmen beim schwefels. Kupferoxyd die Schwächungscoëfficienten im Spectrum von Roth nach Blau ab, bei den Lösungen von saurem chroms. Kali, von Jod in absolutem Alkohol und Jod in Schwefelkohlenstoff nehmen sie von Roth bis Blau zu. Beim schwefels. Kupferoxyd sind die Schwächungscoëfficienten in der Mischung etwas

(1) Ann. Phys. Beibl. **2**, 90 aus Nature **17**, 148. — (2) S. oben S. 170. — (3) Ann. Phys. [2] **3**, 357. — (4) JB. f. 1870, 171; f. 1871, 189. — (5) Ann. Phys. [2] **3**, 54.

kleiner, bei den drei anderen Lösungen etwas gröfser als die der ungemischten Körper.

A. Kundt (1) hat den *Einflufs des Lösungsmittels auf die Absorptionsspectren gelöster absorbirender Medien* von Neuem untersucht. Als absorbirende Substanzen benutzte Er Chlorophyll, Anilingrün, Cyanin, Fuchsin, Chinizarin, Eigelb; als Lösungsmittel Alkohol, Aether, Aceton, Wasser, Methylalkohol, Amylalkohol, Benzol, Toluol, Ligroïn, Chloroform, Cassiaöl, Schwefelkohlenstoff. Die Resultate veranlafsten Ihn, die früher aufgestellte Regel (2) folgendermafsen zu modificiren : Hat ein farbloses Lösungsmittel ein beträchtlich gröfseres Brechungs- und Dispersionsvermögen als ein anderes, so liegen die Absorptionsstreifen einer in den Medien gelösten Substanz bei Anwendung des ersten Mittels dem rothen Ende des Spectrums näher, als bei Benutzung des zweiten.

F. Claes (3) hat die *Veränderlichkeit der Lage der Absorptionsstreifen* von Chlorophyll, Cyanin, Chinizarin, Fuchsin, Eosin, Magdalaroth und verschiedenen Didymsalzen bei Lösung in verschiedenen Lösungsmitteln : Wasser, Aether, Alkohol, Terpentinöl, Benzol, Nitrobenzol, Schwefelkohlenstoff untersucht und hierbei die Kundt'sche Regel selbst in ihrer modificirten Form nicht bewährt gefunden. Er stellt eine minder einfache Regel für die Abhängigkeit in Gestalt einer Formel auf und fafst das Schlufsresultat in die zwei Sätze : Für unendlich dünne Lösungen einer Substanz mit Absorptionstreifen kann 1. die Lage der Streifen beträchtlich variiren und 2. ist ein Absorptionsstreifen in absoluter Weise durch diejenige Wellenlänge charakterisirt, die ihm bei der Lösung im dispersionsfreien Lösungsmittel zukommen würde.

H. W. Vogel (4) hat die *Verschiedenheit der Absorptionsspectren der Körper im festen und gelösten Zustand* erforscht und ist zu folgenden Resultaten gelangt. 1. Zwischen den Spec-

(1) Ann. Phys. [2] **4**, 34 aus den Sitzungsber. der Königl. Bayr. Acad. vom 7. Juli 1877. — (2) JB. f. 1874, 161. — (3) Ann. Phys. [2] **3**, 389. — (4) Ber. 1878, 622, 913, 1363; Berl. Acad. Ber. 1878, 409.

tren, die ein Körper im festen, flüssigen (oder gelösten) und gasförmigen Zustande giebt, existiren meist sehr erhebliche Unterschiede. Charakteristische Streifen, welche sich bei einem Aggregatzustande zeigen, finden sich bei dem andern entweder *nicht* (z. B. bei Chromalaun, Chlorkobalt, Jod, Brom, Fuchsin, Naphtalinroth, Indigo, Cyanin, Anilinblau, Methylviolett, Eosin, Carmin, Purpurin, Alizarin, Santalin), oder in merklich veränderter Lage, bezw. in merklich veränderter Intensität wieder (z. B. bei Urannitrat, Kaliumpermanganat, Untersalpetersäure, Alcannaroth). Dieselbe Absorption im festen wie im gelösten Zustand zeigen Kupfervitriol und Chlorophyll. 2. Die Spectren, welche ein und derselbe Körper in verschiedenen Lösungsmitteln giebt, unterscheiden sich in manchen Fällen nicht (z. B. Purpurin in Alkohol und Schwefelkohlenstoff, Aldehydgrün in Wasser und Alkohol, Methylviolett und Indigschwefelsäure in Wasser und Amylalkohol), in anderen nur durch die Lage der Streifen (z. B. blaues Kobaltchlorid, Fuchsin, Corallin, Eosin und Jodgrün in Wasser und Alkohol), in anderen Fällen aber durch die totale Verschiedenheit ihres Charakters, so dafs die Spectren keinerlei Uebereinstimmung zeigen (Beispiele : Jod in Schwefelkohlenstoff und Alkohol, Naphtalinroth, Anilinblau, Purpurin, Hämatoxylin, Brasilin in Wasser und Alkohol). 3. Bei Anwendung verschiedener Lösungsmittel rücken manchmal die Absorptionsstreifen in dem stärker zerstreuenden Lösungsmittel nach dem violetten Ende hin (z. B. bei Urannitrat in Wasser und Alkohol, blauem Chlorkobalt in Wasser und Alkohol), in anderen Fällen zeigt sich ihre Lage in verschiedenen Medien unverändert (Beispiele : Untersalpetersäure in Luft und Benzol, Indigschwefelsäure und Methylviolett in Wasser und Amylalkohol, Aldehydgrün in Wasser und Alkohol, Purpurin in Schwefelkohlenstoff und Alkohol). In einigen Fällen beobachtet man eine sehr starke Verrückung im Sinne der Kundt'schen Regel (1), in anderen für dieselbe Spectralregion eine sehr geringe, je nach der Natur des Farb-

(1) JB. f. 1874, 161.

stoffs (Beispiele : Corallin und Fuchsin). Manche Streifen zeigen in verschiedenen Medien dieselbe oder nahezu dieselbe Lage, während andere, gleichzeitig sichtbare verschoben sind (z. B. Urannitrat in Alkohol und Wasser, Kobaltoxyd im Glase und im Wasser, salpeters. Uranoxydul in neutraler und oxals. Lösung und Chlorophyll in Alkohol und Aether). 4. Die Lage der Absorptionsbanden in den Spectren fester und gelöster Körper kann nur ausnahmsweise als charakteristisch für den betreffenden Körper gelten. Total verschiedene Körper zeigen Absorptionsbanden in genau derselben Lage (z. B. festes Urannitrat und übermangans. Kali im Blau, Naphtalinroth und Corallin im Gelb, Indigo, Anilinblau und Cyanin im Orange, Aldehydgrün und Malachitgrün im Orange). Sehr nahe stehende Körper zeigen unter gleichen Verhältnissen auffällige Verschiedenheiten in der Lage ihrer Streifen (feste Uransalze nach Morton und Bolton (1)). 5. Der für Absorptionsspectren von Moser (2) aufgestellte Satz : jeder Körper habe sein eigenes Spectrum, ist nur unter grofsen Einschränkungen zulässig, wie vor Allem die Existenz polychroïtischer Substanzen zeigt, die in verschiedenen Richtungen durchblickt verschiedene Spectra zeigen. — Die *Absorptionsspectralanalyse* mufs also weniger auf die Erkennung der Lage der Absorptionsstreifen eines Körpers, sondern vielmehr auf die Wandlungen der Spectren desselben Körpers unter dem Einflufs verschiedener Lösungsmittel und Reagentien fufsen. So geben Cyanin- und Anilinblau in Alkohol gelöst ein sehr ähnliches Spectrum, in Wasser gelöst ein total verschiedenes; die Oxyhämoglobinstreifen verschwinden mit reducirenden Agentien, die ähnlich liegenden Carminstreifen nicht; der Streifen des Brasilins verschwindet mit Essigsäure, der des Fuchsins nicht. Die bekannten charakteristischen Alizarinstreifen treten nur in alkoholischer Lösung beim Versetzen mit Kali auf u. s. w. Bei Existenz mehrerer Absorptionsstreifen ist ihre Lage charak-

(1) JB. f. 1873, 158. — (2) JB. f. 1877, 183; zwischen Moser und Vogel knüpft sich hieran eine Discussion Ber. 1878, 1416, 1562.

teristischer für die Erkennung des Körpers, kann aber auch hier trügen, weshalb auch in diesem Falle die Wandlungen unter dem Einfluſs derselben Reagentien zu Rathe zu ziehen sind.

Auch F. v. Lepel (1) hat eine Anzahl von Farbstoffen auf die *Aenderung der Absorptionsspectren in verschiedenen Lösungsmitteln* geprüft. Er benutzte als Lösungsmittel Essigsäure, Ammoniak und die neutralen Flüssigkeiten Wasser, Aether, Alkohol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und machte die Körper, die sich theilweise nicht in allen direct lösen, durch Zusatz von einigen Tropfen absoluten Alkohols löslich. Folgende Farbstoffe wurden untersucht : Safranin, Scharlach, Methylviolett, Eosin, Guernseyblau, Dahlia oder Hofmanns-Violett, Carmin, Rothholz, Blauholz, Sandelholz, Curcuma, Alizarin (2). Bei den meisten derselben finden sich ähnliche Wandlungen wie sie auch Vogel constatirt hat, theils im Sinne der Kundt'schen Regel, theils nicht. Nur Guernsey-Blau und Dahlia bewahren in allen Lösungsmitteln die Lage ihres charakteristischen Absorptionsstreifens.

J. Landauer (3) hat die *Wandlungen des Absorptionsspectrums des Safranins* verfolgt, welche eintreten, wenn die Lösungen seiner Salze auf Zusatz von concentrirten Säuren von Roth in Violett, Indigoblau, Blaugrün und Smaragdgrün übergehen. Er ist geneigt den Grund in Bildung von Hydraten zu suchen, deren wahrscheinlich neben dem wasserfreien Salz zwei bestehen. Die Salze mit verschiedenen Säuren, das Sulfat, Nitrat, Chlorhydrat, Oxalat, Tartarat, Pikrat zeigen keinen Unterschied. Die an sich färbende Pikrinsäure ist im Salz spectroskopisch nicht zu erkennen.

H. Burger (4) hat *spectroskopische Untersuchungen über die Constitution von Lösungen* begonnen, um die auffallenden Aenderungen der Absorptionsspectren von Gemischen absorbirender Lösungen, die Melde (5) beobachtet hat, auf chemische Veränderungen zurückzuführen. Bisher hat Er nur den Apparat

(1) Ber. 1878, 1146. — (2) Ueber Purpurin siehe JB. f. 1876, 998; f. 1877, 588. — (3) Ber. 1878, 1772. — (4) Ber. 1878, 1876. — (5) JB. f. 1865, 85.

beschrieben, vermittelst dessen Er die Lösungen einmal gemischt und dann in getrennten Röhren hintereinander von den Lichtstrahlen durchlaufen lassen will.

J. Conroy (1) hat das *Spectrum des von übermangansaurem Kali reflectirten Lichtes* untersucht und wie schon E. Wiedemann (2) die Lage der Absorptionsstreifen von der Natur des umgebenden Mediums abhängig gefunden. Wenn das Licht senkrecht zur Einfallsebene polarisirt ist, sind die Streifen deutlicher und rücken, wenn der Einfallswinkel von 50 auf 70° steigt, mehr nach dem violetten Ende des Spectrums hin.

J. L. Soret (3) hat die *Absorption der ultravioletten Strahlen* in verschiedenen Medien untersucht und gefunden, dafs viele farblose Substanzen doch *chroïsch* sind, d. h. einen Theil der gewöhnlich unsichtbaren Strahlen nicht durchlassen. Bei Vergleichung von Quarz, Doppelspath und destillirtem Wasser hat sich ergeben, dafs in dickeren Schichten das letztere bei weitem am durchsichtigsten ist. Meerwasser läfst durch eine Schicht von 1,16 m Dicke alle Strahlen des Spectrums bis *R* hindurch. — Wie für die sichtbaren Strahlen nimmt auch die Absorption der unsichtbaren mit der Dicke zu, der Exstinctionscoëfficient ist aber für verschiedene von verschiedenem Werth. In wässerigen Lösungen ist die Absorption vom Gehalt an Substanz abhängig. Die Säuren und Basen bringen in die Salze ihre Absorptionseigenschaften mit. Folgende Körper geben in Lösung Absorptionsstreifen im Ultraviolett : aufser den schon von Miller und Stokes untersuchten Jodüren, Nitraten und Alkaloïden, die alkalischen Chromate und Dichromate, salpeters. Kali, schwefels. Didym und Cäsium, übermangans. Kali und wässerige Schwefelsäure. Salpetersäure absorbirt die ultravioletten Strahlen merklich schon in 1 mm dicker Schicht.

J. L. Soret (4) hat die *ultravioletten Absorptionsspectren der Erden des Gadolinits* verglichen. Marignac hatte Ihm

(1) Phil. Mag. [5] **6**, 454. — (2) JB. f. 1874, 151. — (3) N. Arch. ph. nat. **61**, 322; im Ausz. Compt. rend. **86**, 708. — (4) N. Arch. ph. nat. **63**, 89; im Ausz. Compt. rend. **86**, 1062.

folgende Seiner Präparate (1) übergeben : 1) Lösung von Erbiumchlorür $ErCl_2 + 50$ aq, Aequivalent des Oxyds = 129; 2) Lösung von Terbiumchlorür $TrCl_2 + 50$ aq, Aequivalent des Oxyds = 115; 3) salzsaure Lösung der Oxyde, welche voraussichtlich am meisten von einer unbekannten Erde X enthielt, von der Formel $2 RCl_2 + 50$ aq und dem Aequivalent 117 (2). Die drei Lösungen waren frei von Yttrium. Die dritte zeigte im sichtbaren Spectrum die Absorptionsstreifen des Erbins sehr stark. Die abgebildeten Absorptionsspectren der drei Lösungen im ultravioletten Theil zeigen, dafs in der dritten jedenfalls eine neue Erde X vorhanden ist, deren Absorptionsstreifen sich auch in der zweiten in schwächerem Grade finden und in der dritten mit denjenigen des Erbiums combinirt sind. Das Terbium scheint gleich dem Yttrium keine Absorptionen im Ultravioletten zu besitzen.

G. D. Liveing und J. Dewar (3) haben die *Umkehrung der Spectrallinien von Metalldämpfen studirt.* Sie entwickelten die Metalldämpfe in einem fast vertical stehenden unten geschlossenen Flintenlauf, dessen unteres Ende auf etwa 10 Zoll Länge zur Weifsgluth erhitzt wurde, während in den oberen Theil von der Seite her ein langsamer Wasserstoffstrom eingeleitet wurde, der den Metalldampf vor der Berührung mit der Atmosphäre bewahrte. Es wurde mit dem Spectroskop in das obere unverschlossene oder durch ein Glas- oder Glimmerplättchen verschlossene Ende des Laufs hineingesehen und die Absorption der von dem glühenden Eisenboden ausgesandten Lichtstrahlen in der Metalldampfschicht beobachtet. Die Umkehrung der charakteristischen Linien des Thalliums und des Indiums wurden leicht erhalten, die der Lithiumlinie nur dann, wenn Chlorlithium sich in einer Atmosphäre von Kalium und Natrium befand. Beim Natriumdampf wurde das auch von Roscoe und Schuster (4) beobachtete cannelirte Absorptionsspectrum ge-

(1) Siehe im Bericht über anorganische Chemie. — (2) Vgl. wegen der Formeln JB. f. 1874, 260. — (3) Lond. R. Soc. Proc. **27**, 132, 350, 494. — (4) JB. f. 1874, 161.

sehen, dagegen keine der von Lockyer (1) beschriebenen Erscheinungen. Die Absorption dieses Dampfes ist überhaupt eine complicirte und ändert sich mit den verschiedenen Stadien des Versuchs. So lange noch Natriumdampf mit dem Wasserstoff aus dem oberen Theil des Rohrs entweicht, werden alle von dem weifsglühenden Boden des Rohrs ausgehenden Strahlen völlig absorbirt. Die erste Lichterscheinung ist ein schwaches Band im Blau mit der Wellenlänge von etwa 4500 beginnend und ins Violett verlaufend. Dann erscheint ein schmales grünes Band, dessen Lichtmaximum bei etwa 5420 liegt, mit rascher Abtönung nach beiden Seiten. Dieses Band verbreitert sich und wird dann durch einen dunkelen Streifen bei etwa 5510 durchschnitten. Nun erscheint auch rothes Licht, vom Grün durch eine Lücke geschieden, die als eine bedeutende Verbreiterung der *D*-Linien betrachtet werden kann. Auch zwischen Grün und Blau bleibt noch ein breiter dunkler Raum und die Absorptionslinie im Blau wird schärfer. Im nächsten Stadium bildet sich ein cannelirtes Spectrum zwischen Grün und Blau und endlich im Roth aus. Die *D*-Linie wird immer schmäler, die Cannelirungen undeutlicher. Noch bleibt die dunkle Linie im Blau sichtbar. Endlich verschwindet auch diese und die feine *D*-Linie bleibt allein übrig. Das zuerst gesehene blaue und grüne Licht scheint von dem Dampf selbst emittirt zu werden. Die neue Absorptionslinie bei $\lambda = 5510$ ist auch bemerkbar, wenn man eine Gasflamme durch ein horizontal gehaltenes Glasrohr betrachtet, worin etwas Natrium durch einen untergesetzten Bunsenbrenner verflüchtigt wird. Sie findet sich auch im Sonnenspectrum. – Im Kaliumdampf wurde eine Absorptionslinie bei 5730, also von etwas gröfserer Brechbarkeit als die gelbe Doppellinie des leuchtenden Kaliumdampfes gefunden, die ihre entsprechende im directen Spectrum nicht hat. — Von Cäsium und Rubidium, die als Chloride mit Natrium zusammen in Glasröhren eingeschmolzen waren und erhitzt

(1) JB. f. 1874, 162.

wurden, zeigten sich beim Betrachten des Kalklichtes durch das Rohr leicht die Umkehrung der charakteristischen Linien der Flammenspectren und der elektrischen Spectren. — Magnesium, wie es käuflich ist, allein oder in Mischung mit Natrium oder Kalium im Flintenlauf untersucht, zeigte für sich oder höchstens unter Mitwirkung von Wasserstoff folgende Absorptionserscheinungen : 1) Zwei scharfe Linien im Grün, die erste mit der wenigst brechbaren der Gruppe *b* coincidirend, die andere mit $\lambda = 5210$, sind die zuerst und zuletzt sichtbaren; 2) eine mehr oder weniger breite dunkle Linie im Blau, nicht immer deutlich, $\lambda = 4615$, entspricht sehr nahe der hellsten blauen Linie des directen Magnesiumspectrums. Sie ist beim Vorhandensein von Kalium deutlicher; 3) ein Band im Grün, brechbarer als die *b*-Gruppe, mit scharfem Ende nach der rothen Seite hin, woselbst $\lambda = 5140$. Bei Anwesenheit von Kalium- und Natriumdampf erscheinen noch weitere Absorptionen, die den Mischungen eigenthümlich zu sein scheinen. Bei Na mit Mg erscheint eine schlecht begrenzte Absorptionslinie im Grün bei $\lambda = 5300$. Bei K mit Mg erscheinen zwei dunkle Linien im Roth bei 6580 und 6475; bei einer Gelegenheit wurde hierbei auch eine dunkle Linie im Blau ($\lambda = 4820$) gesehen, welche einer der hellen Linien des Inductionsfunkens zwischen Magnesiumelektroden entspricht. — Die dem Magnesiumdampf allein zukommenden Absorptionslinien entsprechen nicht ganz genau den hellen des Inductionsfunkens oder des brennenden Magnesiums, obwohl die Spectren eine gewisse Aehnlichkeit haben. Den Linien 6580 und 6475 bei der Mischung von Kalium und Magnesiumdampf entsprechen genau zwei bisher noch nicht identificirte Linien des Sonnenspectrums. Die Linie bei 5210 läſst sich als helle Linie hervorbringen, wenn man den Inductionsfunken zwischen Magnesiumelektroden in einer Wasserstoffatmosphäre übergehen läſst; es erscheinen dann auch feine Liniengruppen von der brechbarsten *b*-Linie gegen Blau hin, deren gröſste Helligkeit an der der Absorptionslinie 5140 entsprechenden Stelle liegt.

J. N. Lockyer (1) hat bei Seinen *spectralanalytischen Sonnenbeobachtungen* aufser den bereits früher durch Kirchhoff, Ångström und Thalén zweifellos in der Sonne constatirten Elementen jetzt noch folgende constatirt : Sr (durch 4 Linien) $Pb_{[3]}$ $Cd_{[2]}$ $Ka_{[2]}$ $Ce_{[2]}$ $U_{[3]}$ $V_{[9]}$ $Pd_{[5]}$ $Mo_{[6]}$ $In_{[2]}$ $Li_{[1]}$ $Rb_{[1]}$ $Cs_{[2]}$ $Bi_{[1]}$ $Sn_{[1]}$ $La_{[3]}$ $Gl_{[1]}$ Y oder $Er_{[2]}$. Auch das Vorhandensein von Kohlendampf (2) scheint Ihm jetzt aufser allem Zweifel zu stehen und zwar soll sich derselbe über der Chromosphäre in einer Gegend niedrigerer Temperatur und geringeren Druckes befinden. Lockyer sieht dadurch Seine Vermuthung bestätigt, dafs die äufsere Sonnenatmosphäre mehr metalloïdisch als metallisch sei.

Derselbe (3) hat der Royal Society den ersten Theil Seiner neuen *Karte des Sonnenspectrums* vorgelegt. Auch hat Er (4) in einem Vortrage vor der physikalischen Gesellschaft zu London den neuesten Stand der Untersuchungen über die Chemie der Sonne dargelegt.

J. C. Draper (5) hat die Anwesenheit von *Sauerstoff in der Sonnenatmosphäre* nachgewiesen, indem Er ein Diffractionsspectrum durch Reflexion an der versilberten Oberfläche eines sehr feinen Glasgitters herstellte und zeigte, dafs zahlreiche sehr feine, bisher noch nicht untergebrachte dunkle Linien desselben mit hellen Linien des Sauerstoffs in Geifsler'schen Röhren überstimmten. Solche Linien reichen bis in das Ultraviolett hinein.

A. Cornu (6) hat den *ultravioletten Theil des Sonnenspectrums* genau aufgezeichnet zur Ergänzung von Ångström's Spectre normal du soleil. — Derselbe (7) hat durch die Vergleichung der Hauptgruppen von dunkelen Streifen in dem Ultraviolett mit den Spectren der Metalldämpfe gefunden, dafs die meisten dem Eisen, viele dem Nickel, mehrere dem Calcium, Magnesium und Aluminium angehören. Er glaubt schliefsen zu

(1) Lond. R. Soc. Proc. **27**, 279; Compt. rend. **86**, 317. — (2) Lond. R. Soc. Proc. **27**, 308. — (3) Lond. R. Soc. Proc. **27**, 409. — (4) Phil. Mag. [5] **6**, 161; N. Arch. ph. nat. **64**, 140. — (5) Sill. Am. J. [3] **16**, 256. — (6) Compt. rend. **86**, 101, 983. — (7) Compt. rend. **86**, 315, 530.

dürfen, dafs die Sonnenatmosphäre hauptsächlich aus Eisendampf, dem in zweiter Linie Nickel und Magnesium hinzutreten, gebildet wird. In abnehmenden Mengen kommt dann Aluminium, Kalium, Wasserstoff, endlich Mangan, Kobalt, Titan, Chrom und Zinn. Die drei erstgenannten Metalle sind also in der Sonnenatmosphäre ungefähr in demselben Mengenverhältnifs enthalten, wie im Meteoreisen. Cornu knüpft hieran verschiedene Speculationen über den magnetischen Zustand der Sonne und der Erde, sowie über einen elektrischen Ursprung der Protuberanzen.

O. Hesse (1) schlägt vor, bei der *Bestimmung des optischen Drehungsvermögens von Flüssigkeiten* immer von der Gewichtsmenge p der activen Substanz auszugehen, die in einem gegebenen Volumen v vorhanden sei, weil, im Falle der active Körper selbst flüssig ist, $p : v = \delta$ sein spec. Gewicht und sein spec. Drehungsvermögen

$$[\alpha] = \frac{\alpha}{l\,\delta}$$

ist, wenn α den Drehungswinkel in einer Flüssigkeitssäule von der Länge l bedeutet. Zur Herstellung des Normalvolumens v schlägt Er Maafsfläschchen vor, die mittelst destillirten Wassers bei 4° geaicht sind. Zur Bezeichnung des durch Lösungsmittel modificirten Drehungsvermögens wird (α) und zur Bezeichnung des begrenzten oder limitirten Drehungsvermögens, dem sich gelöste feste Körper bei zunehmender Concentration nähern, $\textcircled{\alpha}$ vorgeschlagen. Diese Gröfse wird im Allgemeinen für denselben Körper in verschiedenen Lösungsmitteln verschieden sein und mit der entsprechenden des geschmolzenen Körpers schon um deswillen nicht übereinstimmen, weil bei der Schmelzung molekulare Umlagerungen stattfinden.

J. Joubert (2) hat festgestellt, dafs das *Drehungsvermögen des Quarzes* für die Polarisationsebene beim Natriumlicht von

(1) Ann. Chem. **192**, 161; Chem. Centr. 1878, 460. — (2) Compt. rend. **87**, 497.

einer Temperatur von — 20 bis 840° stetig von 21,599 auf 25,259° und bis zur höchsten erreichten Temperatur von gegen 1500° noch bis auf 25,420° zunimmt. Man kann diese Eigenschaft zu thermometrischen Messungen benutzen.

L. Sohncke (1) hat dasselbe Drehungsvermögen für alle Farben zwischen 0 und 170° durch die Formel dargestellt gefunden :

$$\varphi = \varphi_0 \{1 + 0{,}000\,099\,9\, t + 0{,}000\,000\,818\, t^2\},$$

wo φ_0 die Drehung bei 0° für dieselbe Farbe bedeutet. Das *Drehungsvermögen des chlors. Natrons* fand Sohncke bei 1 mm Dicke und 21° für die Linien :

$B = 2{,}38°$; $C = 2{,}52$; $D = 3{,}16$; $E = 3{,}96$; $F = 4{,}61$; $G = 5{,}89$; $H = 6{,}86°$.

Bei Temperaturen bis zu 148° wird es durch die Formel $\varphi = \varphi_0\ (1 + 0{,}00061\ t)$ dargestellt.

B. Tollens (2) hat das specifische *Drehungsvermögen des Rohrzuckers* von Neuem bestimmt, um den Grund der Abweichung der von Ihm (3) und von Schmitz (4) gefundenen Zahlen von den früher von de Luynes (5) und von Calderon (6) gefundenen aufzudecken. Es wurde ganz besondere Sorgfalt auf Herstellung chemisch reinen Zuckers verwandt und nur das Polaristrobometer mit Natriumlicht benutzt. Die gefundenen Resultate sind mit den im vorigen Jahre gefundenen fast identisch und geben :

$$[\alpha]^{D}_{10} = 66{,}473.$$

Abney (7) hat die *Photographie des rothen und infrarothen Spectrums* bis zu Wellenlängen von etwa 1200 Milliontel Millimetern erhalten, indem Er das reflectirte Diffractionsspectrum eines sehr engen Metallgitters photographirte. Um die Bromsilberplatten für diese Strahlen empfindlich zu machen, was Er

(1) Ann. Phys. [2] **3**, 516. — (2) Ber. 1878, 1800; Dingl. pol. J. **230**, 498. — (3) JB. f. 1877, 187. — (4) JB. f. 1877, 188. — (5) JB. f. 1875, 131. — (6) JB. f. 1876, 150. — (7) Phil. Mag. [5] **6**, 154 aus Monthly Notices of the Royal Astronomical Society, April 1878.

schon früher durch Zusatz von Harzen in den Emulsionstrockenplatten theilweise erreicht hatte (1), ging Sein Bestreben dahin, dem Bromsilber ein schwereres Molekül zu geben, das die langsamen Schwingungen der rothen und infrarothen Strahlen aufnehmen könnte. Durch einen nicht beschriebenen Procefs ist es Ihm gelungen, das Molekül, wie Er glaubt, zu verdoppeln. Eine sensitive Schicht dieses Bromsilbers ist blau, eine gewöhnliche orangefarben. Erstere Farbe mufs von einer anderen physikalischen Anordnung der Moleküle herrühren, denn wird die Schicht gerieben, so geht ihre Farbe durch Smaragdgrün in Röthlich über.

Derselbe (2) findet im Einklang mit Chastaing (3), dafs *das wenigst brechbare Ende des Spectrums Oxydation beschleunigend wirkt.* Wenn reines Bromsilber in einer Emulsion mit Collodium auf eine Platte aufgetragen, dem diffusen Licht ausgesetzt und dann in eine Lösung von übermangans. Kali (1 Gran auf 200 Unzen Wasser) Wasserstoffsuperoxyd, doppelt-chroms. Kali, Salpetersäure oder Ozon eingetaucht von dem Spectrum bestrahlt wird, so erhält man von der Linie D an bis tief ins Infraroth hinein ein positives Bild des Spectrums, indem hier die Wirkung der vorherigen Exponirung zerstört und das unsichtbare Bild oxydirt wird. Wurden die Schichten in sauerstofffreien Atmosphären (z. B. von Wasserstoff oder Stickstoff) exponirt, so zeigte das Bild keine Spur von Oxydation. Geschah die Exponirung in Lösungen, die sich leicht mit Sauerstoff und mit den Salzbildnern verbinden, so wurde bedeutende Sensibilität erreicht. Bromsilber, das für sich unterhalb B unempfindlich war, zeigte sich unter Lösung von schwefligs. Natron empfindlich bis zur Wellenlänge $\lambda = 1200$; Jodsilber in derselben Lösung bis zu einem Punkt zwischen A und a. Die sogenannte *Solarisation* rührt von der Oxydation des Bildes her, die durch die Lichtstrahlen beschleunigt wird. Es bildet

(1) JB. f. 1876, 155. — (2) Lond. R. Soc. Proc. **27**, 291, 451. — (3) JB. f. 1877, 192; vgl. auch Lea und Vogel, JB. f. 1877, 195, 196.

sich dadurch eine nicht entwickelbare Verbindung. In sauerstoffabsorbirenden Lösungen fällt deshalb die Solarisation weg. Man kann also schliefsen, dafs das ganze Spectrum auf das sensitive Salz reducirend wirkt, dafs das reducirte Product dann oxydirt werden kann, dafs aber in verschiedenen Theilen des Spectrums das Verhältnifs beider Wirkungen verschieden ist.

Silberchlorür und Silberbromür in einer oxydirenden Lösung (z. B. von Wasserstoffsuperoxyd) dem Spectrum ausgesetzt, nehmen rasch die Farbe der auf sie fallenden Strahlen an, im Gelb am wenigsten deutlich.



Anorganische Chemie.

Vorlesungsversuche.

Ira Remsen (1) bedient sich zum Entzünden der mit *Knallgas gefüllten Seifenblasen* eines von der Decke des Zimmers umgekehrt herabhängenden grofsen Trichters, in dessen Mitte ein Gasbrenner angebracht ist. Es ist dann nur nöthig, die Seifenblasen ungefähr senkrecht unter dem Trichter sich von der Pfeife losreifsen zu lassen. Dieselben fangen sich in dem Trichter und kommen ohne weiteres Zuthun in Berührung mit der Flamme.

N. T. Lupton (2) führt das bekannte Vorlesungsexperiment der Verbrennung des *Sauerstoffs in einer Ammoniakgasatmosphäre* in der Weise aus, dafs Er die Röhre, welche den Sauerstoff zuführt, etwa einen Zoll über der starken Ammoniakflüssigkeit münden läfst und die Entzündung des Sauerstoffs durch eine erhitzte Platinspirale, welche bekanntlich in einer Luft und Ammoniak enthaltenden Atmosphäre fortglimmt, herbeiführt.

Nach H. Gilm (3) erhält man eine gleichmäfsig gefärbte prachtvoll grüne *Borsäureflamme,* wenn man die Borsäureätherdämpfe

(1) Ber. 1878, 234. — (2) Chem. News **38**, 227. — (3) Ber. 1878, 712.

durch ein engeres Röhrchen in ein weiteres verticales Glasrohr treten läfst und so mit Luft gemischt an der oberen Mündung desselben entzündet. Denselben Erfolg erreicht man auch, wenn man in einen Bunsen'schen Brenner die Aetherdämpfe einleitet. Zum Zweck der Analyse genügt ein Kölbchen, in welches ein oben in eine Spitze ausgezogenes Rohr eingesetzt ist, über welches sich eine weitere Röhre beliebig verschieben läfst. Derselbe Apparat, nur mit Weingeist gespeist, kann auch da, wo Leuchtgas nicht zur Verfügung steht, zur Erzielung einer fast farblosen Flamme für spectralanalytische Versuche benutzt werden.

C. Böttinger (1) veranschaulicht die bei höherer Temperatur stattfindende *Dissociation des Salmiaks* in folgender Weise. In einer schwer schmelzbaren, in einer bestimmten Neigung gegen die Horizontale befindlichen Kugelröhre wird Salmiak verflüchtigt. Das specifisch leichtere Ammoniak entweicht hierbei aus dem nach oben gerichteten Ende der Röhre und kann durch einen dort angebrachten Streifen rothen Lackmuspapiers nachgewiesen werden, während die specifisch schwerere Salzsäure nach unten sinkt und sich durch die Röthung blauen Lackmuspapiers zu erkennen giebt.

Die Versuche von A. Ladenburg (2) über den *absoluten Siedepunkt* sollen im analytischen Theil besprochen werden.

Allgemeines.

J. H. Gladstone und A. Tribe (3) haben die Wirkung Ihrer *Zink-Kupferkette* mit anderen Wasserstoffquellen verglichen und sowohl Ihre als auch die von Andern erhaltenen Resultate in folgender Tabelle zusammengestellt :

(1) Ber. 1878, 2004. — (2) Ber. 1878, 818. — (3) Chem. News 37, 245; Chem. Soc. J. 33, 306.

Eine wässerige Lösung von	giebt mit				
	Kupfer-Zink	Palladium-Wasserstoff	Platin-Wasserstoff	Kupfer-Wasserstoff	Kohle-Wasserstoff
$KClO_3$	Chlorid	Chlorid	Chlorid	Chlorid	Chlorid
KNO_3	Nitrit und Ammoniak	Nitrit und Ammoniak	Nitrit u. Ammoniak (?)	Nitrit und Ammoniak	ohne Wirkung
$Fe_2(CN)_{12}K_6$	Ferrocyanid	Ferrocyanid	Ferrocyanid		Ferrocyanid
$C_6H_5NO_2$	Anilin	Anilin	Azobenzol		
Indigo	Indigweiſs	Indigweiſs			
SO_2	Schwefel	Schwefelwasserstoff	Schwefel ?		
As_2O_3	Arsenwasserstoff	Arsen	Arsen		

Sie ziehen aus diesem analogen Verhalten des Kupfer-Zink mit anderen, verdichteten Wasserstoff enthaltenden Körpern den Schluſs, daſs die reducirende Kraft des Zink-Kupferschwamms wohl zum gröſsten Theil von dem durch das fein vertheilte Metall absorbirten Wasserstoff herrühren wird.

H. R. Parsons (1) hat eine den früheren Verwandtschaftstafeln ähnliche Oxydations- und Reductionstabelle construirt, aus welcher sich die gegenseitige Wirkung der meisten anorganischen Säuren zu erkennen giebt.

E. J. Mills und D. Wilson (2) haben die Einwirkung wasserfreier Oxyde, vorläufig *Wolframsäure, Kieselsäure* und *Titansäure auf Kaliumcarbonat* bei hohen Temperaturen näher studirt und aus den in Umsetzung getretenen Quantitäten, resp. aus der entwickelten Kohlensäure eine Gleichung über den chemischen Effect abzuleiten versucht.

C. W. Watts und Ch. A. Bell (3) haben eine neue Methode zur Darstellung besonders höherer *Metallchloride* angegeben. Dieselbe besteht darin, daſs man Dämpfe von Kohlenstofftetrachlorid über die zur Rothgluth erhitzten Oxyde leitet.

(1) Chem. News **38**, 227. — (2) Chem. Soc. J. **33**, 360; Chem. News **37**, 240. — (3) Chem. Soc. J. **33**, 442.

Versuche mit *Zinnsäure, Titansäure* und *Wolframsäure* angestellt, ergaben ein ganz befriedigendes Resultat. Die beiden ersteren wurden in Chloride, die letztere nur in Oxychlorid verwandelt. Auf Kieselsäure blieb dagegen der Vierfach-Chlorkohlenstoff ohne Wirkung. Statt des theuren Kohlenstofftetrachlorids kann man auch mit demselben Erfolg eine Mischung von Chlor und Kohlensäure, die man vorher über glühende Kohlen geleitet hat, verwenden.

Metalloïde.

D. Tommasi (1) hat eine Abhandlung über die verschiedenen *allotropischen Zustände des Wasserstoffs* veröffentlicht, worin Er nachzuweisen sucht, daſs man die verschiedenen Reductionswirkungen, welche der sogenannte nascirende Wasserstoff, oder der elektrolytische Wasserstoff, oder der im Palladium occludirte Wasserstoff hervorbringe, nicht auf substantiell verschiedene Modificationen des Wasserstoffs zurückzuführen brauche. Er hebt besonders hervor, daſs die Hypothese, die energischere Wirkung des *Wasserstoffs im Statu nascendi* rühre davon her, daſs die aus einer Verbindung abgeschiedenen Wasserstoffatome noch nicht zu Molekülen vereinigt seien, nicht in allen Fällen befriedige, daſs sie namentlich das Factum unerklärt lasse, warum sich der auf verschiedene Weise dargestellte nascirende Wasserstoff auch verschieden verhalte. So könne z. B. nach Cloëz (2) der durch Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure auf Aluminium, Eisen oder Zink entwickelte Wasserstoff sich mit in der Flüssigkeit suspendirt gehaltenem Schwefel verbinden, die Menge des gebildeten Schwefelwasserstoffs sei aber verschieden; Aluminium gebe am meisten, hierauf komme das Eisen, dann das Zink; so werde das Kaliumchlorat durch Zink und Schwefelsäure, nicht

(1) Monit. scientif. [3] 8, 829. — (2) JB. f. 1858, 78.

aber durch Natriumamalgam zu Chlorür reducirt; so entstehen aus der Dibrombarbitursäure, je nachdem man Zink und Säure, oder Schwefelwasserstoff, oder Jodwasserstoff, oder Natriumamalgam darauf einwirken lasse, vier verschiedene Umwandlungsproducte derselben. Wäre in der That die Wirkung des nascirenden Wasserstoffs auf den atomistischen Zustand desselben zurückzuführen, so müſste er immer, gleichgültig woher er stammte, dieselben Erscheinungen hervorrufen. Er zeigt hierauf, wie man eine diesen Verhältnisssn genügende Erklärung dadurch finde, wenn man annehme, die gewöhnlich dem Entstehungszustand des Wasserstoffs zugeschriebenen Reductionen beruhen darauf, daſs noch gleichzeitig Wärmewirkungen stattfinden, welche dem entwickelten Wasserstoff eine gröſsere oder geringere Anzahl von Calorien verleihen. Von den zahlreichen zur Unterstützung dieser Ansicht ausgeführten Experimenten und Bestimmungen mögen nur einige hier erwähnt werden. Die Bildungswärme des Kaliumchlorats beträgt 9760 cal; die des Chlorkaliums 104476 cal. Der Uebergang des Kaliumchlorats in Chlorür absorbirt daher 94716 cal. Der gewöhnliche Wasserstoff kann nun durch seine Verbindung mit den drei Atomen Sauerstoff, die dem Chlorat entzogen werden müssen, die nöthige Menge von Calorien nicht liefern, die Umwandlung findet daher nicht statt. Der aus Zink und Schwefelsäure entwickelte Wasserstoff bringt aber die Reduction zu Stande, weil sich die beim Lösen von Zink oder Zinkoxyd in Schwefelsäure entwickelte Wärme, welche ca. 37000 cal beträgt, addirt und somit jetzt genügend Calorien vorhanden sind, um die Reduction herbeizuführen. Ebenso findet die Reduction statt, wenn man Zink auf gleichzeitig vorhandenes Kupfersulfat, Quecksilbernitrat oder Bleiacetat, oder wenn man Eisen oder Zinn auf Kupfersulfat einwirken läſst, indem bei der Reaction der Metalle auf die Salze eine hinreichende Wärmemenge frei wird. Durch besondere Versuche weist Er noch nach, daſs diese Reduction weder der galvanischen Kette Kupfer-Zink, noch dem Kupfer im Entstehungszustande, noch der Umwandlung dieses entstehenden Kupfers in gewöhnliches Kupfer zugeschrieben werden darf.

— Später hat Er (1) Seine Versuche auch noch auf andere chlors. Salze ausgedehnt und gefunden, daſs auch in den wässerigen Lösungen der *Chlorate von Kupfer, Blei, Natrium und Baryum* durch Natriumamalgam keine Reduction zu Chlorür erfolge, daſs dagegen Zink und Schwefelsäure eine vollständige, Zink allein eine theilweise Reduction herbeiführe. Beim *Kupferchlorat* wächst die durch Zink allein reducirte Menge mit Zunahme der Temperatur oder auch auf Zusatz von Kupfersulfat. Cadmium, Aluminium und Eisen wirken gleichfalls reducirend auf Kupferchlorat, Aluminium auch auf Bleichlorat. *Quecksilberchlorat* wird weder durch Natriumamalgam noch Zink, Zinn, Aluminium oder Kupfer zu Chlorid reducirt. Auch freie *Chlorsäure* wird von Natriumamalgam nicht reducirt, mit Zink allein betrug der reducirte Antheil nach 100 Stunden 14 Proc., mit Zink und Schwefelsäure wird sie vollständig reducirt.

A. R. Leeds (2) hat eine ausführliche, durch mehrere Nummern der Chemical News sich hindurchziehende Abhandlung über das *Ozon und die Atmosphäre* veröffentlicht. Nachdem Er zunächst Seine während eines Zeitraums von zwei Monaten durch zweimalige tägliche Bestimmungen erhaltenen Resultate und ihre Beziehungen zu anderen meteorologischen Erscheinungen mitgetheilt hat, geht Er zu einer genauen Prüfung der verschiedenen ozonometrischen Methoden über. Er weist hierbei durch genaue Versuche nach, daſs der elektrische Funken allein keine Zersetzung des Jodkaliums herbeiführe, sondern daſs das hier beobachtete Freiwerden von Jod auf eine Bildung von Ozon zurückzuführen sei. Die verschiedenen zur Nachweisung des Ozons dienenden Substanzen (Ozonoskope) theilt Er in fünf Classen: 1) solche, welche von der Zersetzung eines Metalljodids abhängen. Unter diesen ist das Jodkalium das empfindlichste; es hat nur den Uebelstand, daſs die Wirkung des Ozons leicht weiter geht und wieder farbloses Jodat bildet. 2) Solche,

(1) Ber. 1878, 345 (Corresp.). — (2) Chem. News 38, 224, 235, 249, 257.

welche einen Stärkezusatz als Indicator erhalten haben. Hier empfiehlt Er eine Mischung von Jodcadmium und Stärkekleister. 3) Solche, welche auf der Umwandlung eines elektropositiven Elements in ein basisches Oxyd beruhen. Man weist das aus dem Jodkalium freigemachte Kalihydrat entweder durch Lackmus oder Alizarin oder Phenolphtaleïn nach. 4) Solche, welche auf der Oxydation eines Metalls oder einer Metallverbindung und dadurch veranlaſster Färbung beruhen (Silber, Mangansulfat, Schwefelblei, Thalliumoxyd u. s. w.). 5) Solche, welche auf der Oxydation organischer Stoffe beruhen und dadurch eine auffallende Färbung veranlassen. Hierher gehört namentlich die Guajaktinctur. Ferner giebt Er eine vergleichende Uebersicht über das Verhalten dieser verschiedenen Ozonoskope, namentlich auch anderen in der Atmosphäre enthaltenen Verbindungen, wie salpetrige Säure, schwefliger Säure, Wasserstoffhyperoxyd gegenüber und theilt schlieſslich noch Versuche mit, welche die Einwirkung des Ozons auf die färbenden Bestandtheile der Blumen näher feststellen sollen.

C. W. Kingzett (1) macht dazu die Bemerkung, daſs Leeds bei Seinen Bestimmungen durch die Ozonoskope auch in den gewöhnlich begangenen Fehler verfallen sei, Ozon mit Wasserstoffhyperoxyd, welch letzteres viel reichlicher in der Atmosphäre vorhanden sei, zu verwechseln.

Nach Schöne (2) führt durch *Wasserstoffhyperoxyd* im flüssigen wie gasförmigen Zustand das Thalliumoxydul in ein braunes, in Wasser unlösliches Oxyd über. Die braune Färbung eines mit Thallium imprägnirten Ozonoskops kann daher nicht mehr als ein Beweis für die Anwesenheit von Ozon dienen, da nach Seinen früheren Versuchen das Wasserstoffhyperoxyd beständig in der Atmosphäre vorhanden ist.

G. Vulpius (3) äuſsert sich absprechend über einen von Gruner fabricirten sogenannten *Ozonentwickler*.

(1) Chem. News **38**, 243. — (2) Bull. soc. chim. [2] **29**, 538 (Corresp.). — (3) Arch. Pharm. [3] **12**, 534.

M. Berthelot (1) hat Versuche über die *Beständigkeit des Ozons* angestellt, aus denen hervorgeht, dafs die Geschwindigkeit der Zersetzung desselben um so gröfser ist, je reicher das Gas daran ist und wodurch sich auch die Schwierigkeit gewisse Grenzen zu überschreiten erklärt. Es besitzt ferner keinen Endpunkt der Dissociation, was mit Seiner endothermischen Bildung übereinstimmt.

Nach Jeremin (2) löst sich *Ozon* in beträchtlicher Menge in einer wässerigen Oxalsäurelösung auf und kann so beliebig lange aufbewahrt werden. Zum Desinficiren eignet sich die frisch bereitete Lösung weniger als die schon einige Zeit gestandene. Ferner soll sich gasförmiges Ozon besser bei Lichtzutritt als im Dunkeln aufbewahren lassen. Als einen von Ozon nicht angreifbaren Kitt empfiehlt Er eine Mischung von gepulvertem Bimsstein, Paraffin, Wachs und Colophonium; für Substanzen, welche Paraffin angreifen, eine aus Glycerin und Gelatine bereitete Composition.

Em. Schöne (3) hat Seine (4) ausführlichen Experimentaluntersuchungen über *Wasserstoffhyperoxyd* mitzutheilen begonnen. Aufser zahlreichen Literaturangaben und einer Zusammenstellung Seiner früheren Angaben finden sich darin viele neuen Thatsachen. Das zu Seinen Versuchen dienende Wasserstoffhyperoxyd wurde durch Zersetzung von frisch bereitetem Baryumhyperoxydhydrat und verdünnter Schwefelsäure dargestellt; in 100 ccm Lösung waren gewöhnlich 1,2 bis 1,5 g H_2O_2 enthalten; concentrirtere Lösungen wurden durch Verdunsten im Vacuum dargestellt. Die durch Baryt-, Strontian- oder Kalkwasser entstehenden Niederschläge haben die Zusammensetzung $MO_2, 8 H_2O$ (5). Die von Berthelot (6) dem Baryumhyperoxydhydrat beigelegte Formel $BaO_2, 7 H_2O$ rührt davon her, dafs sich demselben leicht eine Verbindung BaO_2, H_2O_2 beimengt. Beim Behandeln desselben mit Wasser nimmt letzteres nach

(1) Compt. rend. **86**, 76; Ann. chim. phys. [5] **14**, 361. — (2) Ber. 1878, 988 (Corresp.); Bull. soc. chim. [2] **29**, 536 (Corresp.). — (3) Ann. Chem. **192**, 257. — (4) JB. f. 1874, 184. — (5) JB. f. 1873, 249. — (6) JB. f. 1877, 88.

einiger Zeit alkalische Reaction an, indem wahrscheinlich große Mengen Wasser eine Zersetzung in Wasserstoffhyperoxyd und Barythydrat herbeiführen können, ohne daſs sie wieder in Wechselwirkung treten. Läſst man dasselbe längere Zeit unter Wasser stehen, so zersetzt es sich allmählich unter Sauerstoffentwicklung, indem wahrscheinlich die intermediäre Verbindung BaO_2, H_2O_2 entsteht. Dieses letztere bildet sich immer leicht in Krystallen, wenn das Baryumhyperoxyd mit überschüssigem Wasserstoffhyperoxyd, oder eine H_2O_2 haltende Baryumsalzlösung mit Ammoniak versetzt wird. Man erhält besonders auf letzterem Wege deutlich ausgebildete mikroskopische Krystalle, welche dem monoklinen System angehören und gewöhnlich mannigfach gruppirte Säulen (Combination von ∞P und $0P$) sind. Die Verbindung ist sehr unbeständig. Unterhalb 0° läſst sich die Durchsichtigkeit derselben einige Zeit erhalten, bei Zimmertemperatur werden sie sehr bald undurchsichtig und nehmen eine immer gelbere Farbe, wahrscheinlich in Folge der Bildung eines noch höheren Oxyds an, bis endlich Sauerstoff zu entweichen beginnt. Zwischen 50 und 60° geht dieser Zersetzungsproceſs in wenigen Minuten vor sich. Auch mit Calcium- und Strontiumhyperoxyd vereinigt sich Wasserstoffhyperoxyd, nur sind diese Verbindungen noch leichter zersetzbar und daher kaum in reinem Zustand zu erhalten. Die Einwirkung des Baryumhyperoxyds auf Wasserstoffhyperoxyd setzt sich danach aus folgenden drei Reactionen zusammen :

$$\text{I.}\quad BaO_2 + H_2O_2 = BaO_4H_2;$$
$$\text{II.}\quad BaO_4H_2 = BaO_3 + H_2O;$$
$$\text{III.}\quad BaO_3 + H_2O = BaO_2 + H_2O + O.$$

In einer zweiten eben so ausführlichen Abhandlung bespricht Er (1) das Verhalten des Wasserstoffhyperoxyds gegen Alkalien. Er zeigt zunächst, daſs beim Zusammenkommen der Lösungen von Natronhydrat und Wasserstoffhyperoxyd in äquivalenten Mengen und Abdampfen im Vacuum oder auf Zusatz von Alko-

(1) Ann. Chem. **193**, 241.

hol die Ausscheidung von krystallisirtem *Natriumhyperoxydhydrat* Na_2O_2, $8H_2O$ (1) erfolgt. Im ersteren Falle (Abdampfen im Vacuum) erscheinen zuerst aus kleinen Kryställchen bestehende Efflorescenzen, welche wahrscheinlich einem Gemenge von Na_2O_2, $8H_2O$ und Na_2O_2, $2H_2O_2$ angehören. Beim schnellen Erhitzen schmelzen die Krystalle des Natriumhyperoxydhydrats unter schäumender Sauerstoffentwicklung und Rücklassung von Natronhydrat; beim Aufbewahren im verschlossenen Gefäfs erleiden sie eine ähnliche, nur allmählicher vor sich gehende Zersetzung und zerfliefsen, indem $2NaOH$, $7H_2O$ entsteht; beim Aufbewahren unter absolutem Alkohol scheinen sie sich besser zu conserviren. Mit überschüssigem Wasserstoffhyperoxyd im Vacuum abgedampft entsteht die Verbindung Na_2O_2, $2H_2O_2 + 4H_2O$ in farblosen, ursprünglich durchsichtigen, aber schnell opak werdenden Krystallen, die sehr leicht in Wasser und Säuren, schwer in starkem Weingeist, gar nicht in absolutem Alkohol löslich sind; sie verwittern an der Luft und verlieren über Schwefelsäure $4H_2O$. Die Zersetzung der wasserfreien Verbindung beginnt erst gegen 62°, nimmt aber mit steigender Temperatur sehr rasch zu. An den Stellen, wo die Gasentwicklung am energischsten auftritt, bemerkt man eine intensive Färbung ins Orangegelbe, die möglicherweise der Bildung eines Tetraoxyds zuzuschreiben ist. *Kaliumhyperoxyd.* Beim Vermischen äquivalenter Mengen Kalihydrat und Wasserstoffhyperoxyd erhält man eine Lösung, die jedenfalls Kaliumhyperoxyd enthält; beim Abdampfen im Vacuum tritt jedoch eine Zersetzung in dem Sinne ein, dafs Kaliumtetroxyd und Kalihydrat entstehen:

$$3K_2O_2 + 6H_2O = K_2O_4 + 4(KOH.H_2O).$$

Beim Abdampfen mit überschüssigem Wasserstoffhyperoxyd beginnt nach einiger Zeit die Abscheidung der festen Verbindung K_2O_2, $2H_2O_2$, welche aufserordentlich unbeständig ist und sich bei allen Temperaturen von -10 bis $+50°$ unter Gelbfärbung zersetzt und dabei unter Verlust von Sauerstoff in das oben-

(1) JB. f. 1861, 169; vgl. auch Fairley, JB. f. 1877, 241.

erwähnte Gemenge von Kaliumhyperoxyd und Kalihydrat übergeht. Es ist jedoch wahrscheinlich, daſs der Proceſs sich in mehrere Phasen zerlegen läſst. Zuerst tritt eine molekulare Veränderung in dem Sinne ein, daſs die beiden H_2O_2, welche als mit K_2O_2 verbunden betrachtet werden müssen, ihren Sauerstoff zur Oxydation des Kaliumdioxyds zu Tetroxyd abgeben. Das hierbei gebildete Wasser wirkt aber sofort auf das gebildete Tetroxyd, dasselbe in Sauerstoff und Dioxyd zerlegend. Allein das letztere bleibt zumal bei der höheren Temperatur nicht unverändert, sondern zersetzt sich wieder in Tetroxyd und Monoxyd, das sich mit Wasser zu Hydrat verbindet. Bezüglich weiterer theoretischer Schluſsfolgerungen, sowie der Erklärung der bei der Zersetzung des Wasserstoffhyperoxyds mit Alkalien angenommenen sogenannten „Katalyse" (1) muſs auf das Original verwiesen werden.

Zu dieser Erklärung der sogenannten katalytischen Zersetzung des Wasserstoffhyperoxyds durch Alkalien macht E. Drechsel (2) die Bemerkung, daſs aus diesem von Schöne angenommenen Kreisproceſs hervorgehe, daſs die geringste Menge Alkalihydrat hinreiche, um beliebig groſse Quantitäten von Wasserstoffhyperoxyd zu zersetzen. Da aber Wasser aus Glas stets Spuren von Alkali ausziehe, so liege darin der Grund, warum auch ganz reines Wasserstoffhyperoxyd sich allmählich zersetze. Und wie in diesem werde es sich auch in anderen Fällen verhalten, wo wir noch keine Vorstellung haben, warum die Zersetzung eines leicht veränderlichen Körpers erfolgt. Geringe Spuren einer Beimengung könnten genügen, um einen Kreisproceſs einzuleiten, welcher schlieſslich die Zersetzung der gesammten Menge der Substanz herbeiführe.

Em. Schöne (3) hat ferner eine Reihe von Mittheilungen über das *atmosphärische Wasserstoffhyperoxyd* gemacht und darin frühere (4) Resultate über die Abhängigkeit des Gehalts der

(1) Berzelius' JB. 1835, **15**, 240. — (2) J. pr. Chem. [2] **18**, 303. — (3) Ber. 1877, 482, 561, 874, 1028. — (4) JB. f. 1874, 184.

Luft an Wasserstoffhyperoxyd von Barometerstand und Windrichtung, über Jahres- und Tagesperiode desselben, über das im Regen, Schnee und anderen atmosphärischen Niederschlägen enthaltene Wasserstoffhyperoxyd vervollständigt. Aus der Gesammtheit Seiner Beobachtungen, auf die hier nur verwiesen werden kann, ergiebt sich folgender Schlufs. In den unseren Untersuchungen zugänglichen Schichten der Atmosphäre erscheint eine desto gröfsere Menge dampfförmigen Wasserstoffhyperoxyds, je höher sowohl während des Tages als auch während des Jahres die Sonne sich über den Horizont erhebt und je weniger Hindernisse die Sonnenstrahlen auf ihrem Wege durch die Atmosphäre antreffen. Die in der atmosphärischen Luft gefundene Menge Hyperoxyd ist höchst gering. Im Laufe eines ganzen Beobachtungsjahrs sind in 600 k Regen und Schnee nur 110 mg H_2O_2 auf 1 qm niedergefallen; in der Luft selbst ist die Menge Hyperoxyd noch geringer.

Auch S. Kern (1) hat Seine während einer viermonatlichen Beoabachtungsdauer erlangten Resultate über das Vorkommen des *Wasserstoffhyperoxyds* im Regenwasser von St. Petersburg kurz mitgetheilt. Es geht daraus hervor, dafs im Allgemeinen die von Polarwinden herrührenden Regen ärmer an Wasserstoffhyperoxyd sind, als die, welche südliche Winde mit sich bringen.

Nach S. Barilari (2) scheiden sich aus weingeistigen Lösungen von Schwefelammonium, wenn sie bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten, *monokline Schwefelkrystalle* aus.

M. Berthelot (3) hat über die Bildung des *Wasserstoffhyperoxyds, des Ozons und der Ueberschwefelsäure* bei der Elektrolyse Mittheilung gemacht. Indem Er zunächst hervorhebt, dafs bei der Berührung von trockenem ozonhaltigem Sauerstoff mit reinem oder angesäuertem Wasser eine directe Bildung von Wasserstoffhyperoxyd nicht stattfinde; dafs ferner, wie schon

(1) Chem. News **37**, 35. — (2) Gazz. chim. ital. **8**, 178; Ber. 1878, 1385 (Corresp.). — (3) Compt. rend. **86**, 71; Ann. chim. phys. [5] **14**, 354; Chem. Centr. 1878, 153.

C. Hoffmann (1) fand, das bei der Elektrolyse gebildete Ozon nur einen kleinen Bruchtheil des in der verdünnten Schwefelsäure enthaltenen activen Sauerstoffs ausmache, eine Spaltung des gewöhnlichen Sauerstoffs in Ozon und Antozon und eine Vereinigung des letzteren mit Wasser zu Wasserstoffhyperoxyd daher auch nicht anzunehmen sei; daſs endlich die von Meidinger (2) bei einer gewissen Concentration der Schwefelsäure beobachtete Abnahme des Sauerstoffvolums gegenüber dem Wasserstoffvolumen sich nach einiger Zeit wieder ausgleiche — kommt er zu dem Schluſs, daſs diese oxydirende Substanz, welche sich überdieſs nur bei der Elektrolyse schwefelsäurehaltiger Lösungen bilde, auch in ihren Reactionen von dem Wasserstoffhyperoxyd abweiche, gewöhnlich aus Ueberschwefelsäure bestehen werde und daſs Wasserstoffhyperoxyd nur bei einer Schwefelsäure gleichzeitig auftrete, welche weniger als 2 Mol. H_2O auf 1 Mol. SO_4H_2 enthalte. Der Uebergang von Ozon in Wasserstoffhyperoxyd und von diesem in Ueberschwefelsäure documentirt sich durch einen successiven Energieverlust 1) Ozon kann wenn auch nicht direct, so doch mittelst ozonisirten Aethers in Wasserstoffhyperoxyd verwandelt werden. Die hierbei auftretende Wärmeentwicklung ist + 3,7 cal für $\frac{1}{2} H_2O_2$. 2) Das Wasserstoffhyperoxyd kann durch concentrirte Schwefelsäure, wenn jede Temperaturerhöhung vermieden wird, in Ueberschwefelsäure verwandelt werden. Berücksichtigt man daſs die Bildung derselben nur mit dem Hydrat $SO_4H_2 + H_2O$ und nicht mit dem Hydrat $SO_4H_2 + 2 H_2O$ stattfindet, so scheint es, als ob die entwickelte Wärme geringer ist, als diejenige, welche dem Uebergang des ersten Hydrats in das zweite entspricht, d. h. geringer als 1,5 cal. 3) Die Ueberschwefelsäure ihrerseits entwickelt nach und nach in der Kälte ihren gesammten Sauerstoff im gewöhnlichen Zustand, ohne einen Endpunkt der Dissociation zu zeigen, was gleichfalls den mit Wärmeentwicklung verbundenen Reactionen eigenthümlich ist. Die Summe

(1) JB. f. 1867, 130. — (2) JB. f. 1853, 282.

der bei dieser Reihe von directen Umwandlungen verlorenen Energieen beträgt 14,8 cal, welche bei der umgekehrten Bildung von Ozon aus gewöhnlichem Sauerstoff absorbirt werden und welche daher die Beihülfe einer fremden chemischen oder elektrischen Energie verlangen.

M. Berthelot (1) hat durch Einwirkung des elektrischen Stroms von starker Spannung auf ein Gemenge gleicher Vol. trockener schwefliger Säure und Sauerstoff ein neues Oxyd des Schwefels, das *Ueberschwefelsäureanhydrid* S_2O_7 dargestellt. Concentrirte Schwefelsäure verbindet sich unter den gleichen Umständen weder mit Sauerstoff, noch mit Ozon. In Lösung erhält man es bei der Elektrolyse concentrirter Lösungen von Schwefelsäure; ein Umstand, wodurch es bis dahin theils mit Wasserstoffhyperoxyd, theils mit jener imaginären Substanz, welche man Antozon genannt hat, verwechselt worden ist. Es bildet sich ferner, wenn man vorsichtig eine Lösung von Wasserstoffhyperoxyd mit einer nicht mehr als 1 Aeq. Wasser enthaltenden Schwefelsäure mischt, sowie wahrscheinlich auch bei verschiedenen anderen Processen, wo concentrirte Schwefelsäure gleichzeitig mit alkalischen oder metallischen Hyperoxyden zugegen ist. Rein stellt es durchsichtige breite, oft centimeterlange biegsame Nadeln dar, welche grofse Aehnlichkeit mit dem Schwefelsäureanhydrid besitzen, manchmal läfst es sich auch nur in flüssigen Tropfen, welche undeutlich krystallinisch erstarren, erhalten. Es besitzt eine beträchtliche Dampfspannung, welche bei 10° mehrere cm beträgt. Die Verbindung läfst sich bei einer dem Gefrierpunkt naheliegenden Temperatur mehrere Tage unverändert aufbewahren, nach einiger Zeit zersetzt sie sich jedoch. Sehr rasch geschieht diefs in der wässerigen Lösung; die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist zwar beständiger, doch findet auch hier allmählich eine Entwicklung von Sauerstoff statt. Beim Erhitzen zerlegt sie sich sogleich in Schwefelsäureanhydrid und

(1) Compt. rend. **86**, 20; Ann. chim. phys. [5] **14**, 345; Chem. Centr. 1878, 89; im Ausz. J. pr. Chem. [2] **17**, 48.

Sauerstoff. An der Luft verbreitet sie weiſse Dämpfe und zerflieſst nach und nach zu Schwefelsäurehydrat. Mit Barytwasser wird sie zum Theil zersetzt, es entwickelt sich Sauerstoff und es scheidet sich Baryumsulfat ab, ein anderer Theil bildet in Wasser löslichen überschwefels. Baryt, der sich jedoch auch wieder sehr rasch in Sauerstoff und Baryumsulfat zerlegt und daher nicht rein erhalten werden kann. Mit schwefliger Säure wird sie in Schwefelsäure übergeführt, während die Lösung in viel concentrirter Schwefelsäure mit schwefliger Säure auſserdem noch eine bemerkenswerthe Menge von Unterschwefelsäure liefert. In einer zweiten Mittheilung zeigt Er (1), daſs die *Ueberschwefelsäure* auch direct aus Schwefelsäureanhydrid und Sauerstoff unter dem Einfluſs des elektrischen Stroms entstehen kann, daſs aber sowohl bei der schwefligen Säure wie bei der Schwefelsäure ein groſser Ueberschuſs von Sauerstoff nöthig ist, um gute Ausbeute zu erhalten. Bezüglich einiger allgemeinen Bemerkungen über die Wirkungen des elektrischen Stroms auf binäre Verbindungen und über den Parallelismus dieser Wirkung mit der der Wärme und des Lichts auf dieselben Körper muſs auf die Abhandlung verwiesen werden.

E. J. Bevan (2) hat einige Angaben über *di- und trithionsaure Salze* gemacht. *Thalliumtrithionat* $Tl_2S_3O_6$ scheidet sich beim Verdunsten einer Lösung von Thalliumcarbonat in Trithionsäure (3) in farblosen nadelförmigen, mit dem Kaliumsalz isomorphen Krystallen aus. Es zersetzt sich langsam bei gewöhnlicher Temperatur, rasch beim Erhitzen und ist daher nur schwierig frei von Sulfat zu erhalten. *Dithionsaures Vanadintetroxyd* (hypovanadic dithionate) bildet sich, wenn das beim Fällen von unterschwefels. Baryt mit der nöthigen Menge von schwefels. Vanadintetroxyd erhaltene blaue Filtrat im Vacuum verdunstet wird. Es scheiden sich Krystalle aus, die jedoch stets etwas Sulfat beigemengt enthalten. *Dithionsaures Anilin*

(1) Compt. rend. **86**, 277; Ann. chim. phys. [5] **14**, 363; Chem. Centr. 1878, 201. — (2) Chem. News **38**, 294. — (3) Durch Zersetzen des Kaliumsalzes mit Weinsäure zu erhalten.

$(C_6H_5NH_2)_2, H_2S_2O_6$ kann in schönen langen Nadeln bei der doppelten Zersetzung von Anilinsulfat mit Baryumdithionat erhalten werden. Es ist eine verhältnifsmäfsig beständige Verbindung und löst sich ohne Zersetzung in Wasser und Alkohol auf. 100 Th. H_2O von 16⁰ lösen 7,89 Thl. Salz.

M. W. Spring (1) hat in einer ausführlichen Untersuchung nachgewiesen, dafs die Pentathionsäure nicht existirt und dafs bei den Reactionen, durch welche Wackenroder (2) und Fordos und Gelis (3) dieselbe erhalten zu haben glaubten, stets Tetrathionsäure auftritt und dafs auch die analytischen Resultate der genannten Forscher besser mit dieser Annahme harmoniren. Er zeigt ferner, dafs der Unterschied, welchen Wackenroder zwischen dem pentathionsauren und tetrathionsauren Baryt aufgefunden zu haben glaubte, nämlich dafs die Lösung des letzteren durch Alkohol fällbar sei, die des ersteren dagegen nicht, in Wirklichkeit nicht zutreffe, indem das von Ihm nach Wackenroder's Vorschrift bereitete sogenannte Baryumpentathionat gleichfalls durch Alkohol fällbar sei und dafs auch das von Kefsler (4) erwähnte verschiedene Verhalten der beiden Säuren gegen Ammoniak und Schwefelwasserstoff oder salpeters. Silber (Pentathionsäure mit Ammoniak behandelt gäbe mit Schwefelwasserstoff eine Abscheidung von Schwefel und mit salpeters. Silber sogleich eine Fällung von Silbersulfid, Tetrathionsäure dagegen nicht) darin seinen Grund habe, je nachdem man die freie Tetrathionsäure oder das Baryumsalz derselben der Untersuchung unterwerfe. Auch einen dritten Punkt, welcher als ein Beweis für die Existenz der Pentathionsäure gegolten hatte, dafs ihre Salze beinahe immer Schwefel abscheiden, weifs Er zu widerlegen. Er findet nämlich, dafs der für Schwefel gehaltene Niederschlag nur zur Hälfte aus Schwefel, zur andern Hälfte aber aus Baryumsulfat mit wenig Baryumsulfit besteht, daher eben so gut von der Zersetzung des Tetrathionats her-

(1) Bull. de l'Académie royal de Belgique [2] 45, Nr. 5, Mai 1878. — (2) JB. f. 1847 u. 1848, 374. — (3) Ebendas. — (4) Ebendas.

rühren kann. Was die Bildungsweise der Tetrathionsäure aus schwefliger Säure und Schwefelwasserstoff anbelangt, so kommt Er zu dem Schlufs, dafs dieselbe ihre Entstehung der Oxydation der bei der Einwirkung von schwefliger Säure auf Schwefel zuerst gebildeten unterschwefligen Säure durch die überschüssig vorhandene schweflige Säure verdankt, wie diefs folgende Gleichungen ausdrücken :

$$\text{I.}\quad SO_2 + H_2O + S = HS\text{-}SO_3H;$$
$$\text{II.}\quad SO_2 + 2\,HS\text{-}SO_3H = H_2SO_2 + S_4O_6H_2.$$

Er beweist die Richtigkeit dieser Gleichungen dadurch, dafs es in der That möglich ist, durch Einwirkung von schwefliger Säure auf Schwefelblumen Tetrathionsäure zu erhalten, sowie auch dadurch, dafs die nach der zweiten Gleichung sich gleichzeitig bildende hydroschweflige Säure sich wirklich durch die starke Entfärbung von Indigolösung nachweisen läfst.

H. Beckurts und R. Otto (1) haben in der seit einiger Zeit in den Handel kommenden krystallisirten rauchenden Schwefelsäure ein bequemes Mittel zur Darstellung (2) des *Sulfuryloxychlorids (Schwefelsäuremonochlorhydrin)* $SO_2(OH)Cl$ gefunden. Man braucht nur die durch Erwärmen verflüssigte Säure mit trockenem Salzsäuregas zu sättigen und hernach das unter beträchtlicher Temperaturerhöhung entstandene Chlorhydrin abzudestilliren, wobei es in fast theoretischer Menge als eine zwischen 149 und 151° (150,7 bis 152,7 corr.) siedende (3) Flüssigkeit übergeht. Bezüglich der von Behrend (4) benutzten Darstellungsweise des Sulfurylchlorids SO_2Cl_2 fanden Sie, dafs selbst bei sehr langem Erhitzen auf 170 bis 180° ein nicht unbe-

(1) Ber. 1878, 2058. — (2) Vgl. A. W. Williamson, JB. f. 1854, 307; R. Williamson, JB. f. 1857, 440; Baumstark, JB. f. 1869, 283; St. Williams, JB. f. 1869, 207; Michaëlis, Gmelin-Kraut's Handb. der Chemie, 1, Abth. 2, 406; Dewar u. Cranston, JB. f. 1869, 208; M. Müller, JB. f. 1873, 207. — (3) Nach Williamson liegt der Siedepunkt gegen 145°; nach Michaëlis bei 158,4 (corr.); nach Clausnitzer in der S. 207 citirten Abhandlung übereinstimmend bei 150 bis 151° u. 726 mm Bar. — (4) JB. f. 1875, 162 und f. 1877, 210.

trächtlicher Theil des Chlorhydrins unzersetzt bleibt und dafs Chlor und Schwefligsäureanhydrid auftreten. Da das Sulfurylchlorid selbst beim Erhitzen bis auf 250° keine Dissociation erleidet, so mufs die Umwandlung in das Sulfurylchlorid wahrscheinlich in der Art stattfinden, dafs sich das Chlorhydrin zunächst in Chlor und Unterschwefelsäure zerlegt, welch letztere dann in schweflige Säure und Schwefelsäurehydrat zerfällt, wie diefs folgende Gleichungen zeigen :

$$\text{I.}\quad 2\,SO_2{}^{OH}_{Cl} = Cl_2 + S_2O_4(OH)_2;$$

$$\text{II.}\quad S_2O_4(OH)_2 = SO_2 + SO_2(OH)_2.$$

Durch Vereinigung von SO_2 mit Cl_2 findet dann die Bildung von Sulfurylchlorid statt.

Fr. Clausnitzer (1) hat das schon von Rose (2) durch Behandlung von Selenchlorid mit Schwefelsäureanhydrid erhaltene *Schwefelselenoxytetrachlorid* $ClSO_2\text{-}O\text{-}SeCl_3$ auch durch Einwirkung von Sulfuryloxychlorid $SO_2(OH)Cl$ auf Selentetrachlorid dargestellt. Beim Erkalten erstarrt die in der Wärme gelbe bis rothbraune Lösung zu einem aus feinen weifsen, meist radialfaserig gruppirten Nädelchen bestehenden Krystallkuchen; die Verbindung ähnelt im Aeufsern der analogen Schwefelverbindung, zerfliefst eben so rasch an feuchter Luft wie diese, zersetzt sich aber bei Luftabschlufs nicht von selbst und erleidet auch keine Zersetzung durch Erwärmen. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 165°, ihr Siedepunkt bei 183°; concentrirte Schwefelsäure wirkt kaum zersetzend ein; die Dampfdichte bei 209° ist gleich 3,362 anstatt der berechneten 10,426, es findet somit Dissociation statt, wahrscheinlich nach der Gleichung :

$$2\,SO_3SeCl_4 = 2\,SO_3 + Se_2Cl_2 + 3\,Cl_2.$$

In einer zweiten Mittheilung erwähnt Er (3) noch einiger weiteren Bildungsweisen des Schwefelselenoxytetrachlorids. Es entsteht bei der Einwirkung von Pyroschwefelsäure auf Selentetrachlorid $S_2O_7H_2 + SeCl_4 = SO_3SeCl_4 + SO_4H_2$; beim Erwärmen

(1) Ber. 1878, 2007. — (2) Berzelius' JB. f. 1840, 19, 204. — (3) Ber. 1878, 2009.

von Schwefelsäure mit Selentetrachlorid: $2\,SO_4H_2 + 3\,SeCl_4 = SeO_2 + 2\,SO_3SeCl_4 + 4\,HCl$; beim Erwärmen von Pyrosulfurylchlorid mit Selentetrachlorid: $S_2O_5Cl_2 + SeCl_4 = SO_3SeCl_4 + SO_2 + Cl_2$. Sulfurylchlorid und Selenoxychlorid wirken zwar in der Kälte nicht aufeinander ein, sie vermischen sich zur grüngelben Flüssigkeit, aus welcher sich nach einiger Zeit würfelähnliche Kryställchen von Selenchlorid abscheiden; wird aber das Flüssigkeitsgemenge einige Stunden auf 170 bis 180° erhitzt, so wird die Masse krystallinisch fest, indem die Doppelverbindung entstanden ist: $SO_2Cl_2 + SeOCl_2 = SO_3SeCl_4$ Auch Sulfuryloxychlorid und Selenoxychlorid, sogar Sulfuryloxychlorid und Selenigsäureanhydrid setzen sich beim Erwärmen um in Schwefelselenoxytetrachlorid und Schwefelsäure.

Versuche Desselben (1), durch *Einwirkung von Sulfuryloxychlorid auf die Chloride des Titans, Antimons, Zinns und Siliciums* zu analogen Doppelverbindungen zu gelangen, hatten nur beim Titantetrachlorid Erfolg. Läfst man zu diesem tropfenweise Sulfuryloxychlorid fliefsen, so erzeugt jeder Tropfen eine gelbe zu Boden fallende Haut und etwas Salzsäure entweicht. Beim Erwärmen im Wasserbad entweicht reichlich Salzsäure und im Rückstand bleibt *Schwefeltitanoxytetrachlorid* als trockenes gelbes amorphes Pulver, das an feuchter Luft theilweise zerfliefst, bei Luftabschlufs sich aber lange Zeit unzersetzt aufbewahren läfst.

In einer vierten Abhandlung berichtet Derselbe (2) über mifslungene Versuche, *Sulfuryloxybromid* und *Schwefeloxytetrabromid* darzustellen. Läfst man Bromwasserstoff über wasserfreie Schwefelsäure bei niederer Temperatur streichen, so löst sie sich allmählich auf, indem Brom, Bromwasserstoff und schweflige Säure entweichen; auch bei der Einwirkung von Phosphorpentabromid auf Schwefelsäure wird hauptsächlich BrH, Br_2, SO_2 und Bromschwefel gebildet. In gleich negativem Sinne verlief der Versuch, Schwefeloxytetrabromid durch Einwirkung

(1) Ber. 1878, 2011. — (2) Ber. 1878, 2012.

von einer Lösung von 1 Atomgew. S in 4 Atomgew. Br auf 1 Mol. Schwefelsäureanhydrid zu erhalten.

Isambert (1) schliefst aus dem genaueren Studium der Dissociation der höheren *Chloride des Schwefels*, dafs dieselben im freien Zustand nicht existiren, sondern dafs nur das Chlorür S_2Cl_2 besteht, in welchem sich beträchtliche Mengen von Chlor bei niederer Temperatur auflösen.

J. B. Hannay (2) hat die Einwirkung des *Broms auf Schwefel* näher untersucht. Werden Schwefelblumen mit Brom behandelt, so bleiben etwa 0,08 Proc. ungelöst, welche dem prismatischen Schwefel angehören und auch beim Lösen der Schwefelblumen in Schwefelkohlenstoff zurückbleiben; gepulverter Stangenschwefel wird dagegen vollständig gelöst. Er hat hierauf die über der Mischung SBr befindlichen Dämpfe spectroskopisch untersucht und gefunden, dafs dieselben selbst bei 0° noch das charakteristische Absorptionsspectrum des Broms zeigten; wird jedoch mehr Schwefel hinzugesetzt, so verschwindet dasselbe allmählich. In dieser Art hat Er mit verschiedenen Mischungen den Temperaturgrad bestimmt, bei welchem in einer 0,5 m langen Schicht das Spectrum aufhörte sichtbar zu sein. Er fand diesen Punkt für S_8Br bei + 42°, S_5Br_2 bei + 33°, S_2Br bei + 25°, für S_4Br_3 bei + 13°, SBr bei + 3°, S_2Br_3 bei — 7°, SBr_2 bei — 18° noch sichtbar. Bei der Destillation einer gröfseren Menge fängt das Sieden bei 72° an und steigt ohne jeden Aufenthalt bis zu dem Siedepunkt des Schwefels, so dafs sich hieraus das Vorhandensein einer bestimmten Verbindung nicht ergiebt. Wird Schwefel und Brom in dem richtigen Verhältnifs gemischt, so steigt die Temperatur um etwa 20°; Er glaubt jedoch diese Wärmeentwicklung zum Theil der Umwandlung des krystallisirten Schwefels in die plastische Modification zuschreiben zu dürfen, da in der That beim Zusammentreffen von Brom mit dem plastischen Schwefel eine raschere Lösung und

(1) Compt. rend. **86**, 664. — (2) Chem. Soc. J. **33**, 284; Chem. News **37**, 212.

geringere Wärmeentwicklung eintritt. Er hat ferner das spec. Gewicht von verschiedenen Brom-Schwefelmischungen bestimmt, $S_3Br = 2,293$; $S_2Br = 2,625$; $SBr = 2,628$; $SBr_2 = 2,820$; $SBr_3 = 2,880$; $SBr_4 = 2,905$. Die gröſste Contraction findet darnach statt bei SBr_2. Eine Bestimmung des Erstarrungspunktes ergab, daſs die Gemische nur zähflüssig, aber nicht fest werden, sogar bei Temperaturen, bei welchen Brom gefriert. Auch die Bestimmung der Dampfdichte sowie ein Versuch, durch Darüberleiten von Luft eine Verbindung von constanter Zusammensetzung zu erhalten, führte zu keinem Resultat. Wird eine kleine Menge Arsen in SBr_2 gelöst und auf — 18° abgekühlt, so scheiden sich dunkelrothe Krystalle einer Verbindung AsS_2Br_3 aus, in welchen Er eine molekulare Verbindung von SBr_2 mit AsSBr vermuthet. Aus diesen Untersuchungen zieht Er den Schluſs, daſs die Wirkung irgend einer Quantität Brom auf irgend eine Quantität Schwefel nicht in multiplen Proportionen vor sich geht, sondern eine Wirkung auf die gesammte Masse ist, daſs jedoch, wenn bei niederen Temperaturen der Körper SBr_2 mit einem anderen zusammentrifft, mit welchem er eine molekulare Verbindung einzugehen vermag, eine solche in multiplen Proportionen erfolgt. — P. Muir (1) bemerkt dazu, daſs Er nach eigenen Versuchen bei 200° einen constanteren Siedepunkt beobachtet habe, was für die Existenz einer Verbindung SBr spreche. In einer späteren Notiz giebt Hannay (2) an, daſs bei 15° eine vollständige Dissociation des Bromschwefels eintrete und daſs das Zurückgehaltenwerden von Brom bei höherer Temperatur von dem Uebergang des Schwefels in den zähen Zustand herrühre.

E. Berglund (3) theilt weitere Untersuchungen über die *Amidosulfonsäure und deren Salze* (4) mit. Auſser der Zersetzung des basischen Baryumsalzes der Imidosulfonsäure durch Schwefelsäure läſst sich dieselbe auch durch Zersetzung des

(1) Chem. News **37**, 212. — (2) Ebendas. **38**, 240. — (3) Bull. soc. chim. [2] **29**, 422. — (4) JB. f. 1876, 179.

quecksilberimidosulfonsauren Baryts $N_2Hg(SO_3)_4Ba_2$ (1) durch verdünnte Schwefelsäure erhalten. Aus dem nach dem Uebersättigen mit Barytwasser zunächst resultirenden Baryumsalz stellt man das Silbersalz dar und isolirt daraus die freie Säure durch Schwefelwasserstoff. Beim Eindampfen der Lösung über Schwefelsäure erhält man sie in schönen grofsen durchsichtigen, wahrscheinlich klinorhombischen Krystallen, die wasserfrei und luftbeständig sind, sich ziemlich leicht in Wasser, weniger in Alkohol lösen. Längere Zeit mit Wasser gekocht bildet sich Ammoniumsulfat, eine Reaction, die man durch die Gegenwart von Salzsäure beschleunigen und durch den Zusatz von etwas Kaliumchlorat oder Salpetersäure selbst in der Kälte zu einer augenblicklichen machen kann. Sie ist eine starke Säure von stark saurem Geschmack, löst Eisen und Zink unter Wasserstoffentwicklung und Bildung entsprechender Salze. Die Amidosulfonate sind alle löslich in Wasser, aber unlöslich in Alkohol; sie krystallisiren meistens gut und lassen sich in wässeriger Lösung ohne Zersetzung bis zum Kochen erhitzen. Die Salze mit Krystallwasser verlieren dasselbe bei 100° und gehen gleichzeitig in Sulfate über, etwas beständiger zeigen sich die wasserfreien Salze bei höherer Temperatur. Das Baryumsalz kann bis auf 200° ohne Veränderung erhitzt werden; die Alkalisalze verlieren bei 160 bis 170° Ammoniak und gehen in Salze der Imidosulfonsäure über. Dargestellt und untersucht sind folgende : *Kaliumsalz* NH_2SO_3K, rhombische Tafeln. *Natriumsalz* NH_2SO_3Na, strahlenförmig gruppirte Nadeln. *Lithiumsalz* NH_2SO_3Li, lange zerfliefsliche Nadeln. *Ammoniumsalz* NH_2SO_3, NH_4, grofse zerfliefsliche Tafeln; schmilzt bei 125° ohne Zersetzung. *Thalliumsalz* NH_2SO_3Tl, lange glänzende Prismen. *Silbersalz* NH_2SO_3Ag, harte, lange am Licht unveränderliche Prismen; es gebraucht 15 Thl. Wasser von 19° zur Lösung und ist von allen das schwerlöslichste Salz. *Baryumsalz* $(NH_2SO_3)_2Ba$, schöne lange Prismen, welche sich in 3 Thl. Wasser lösen. *Strontiumsalz*

(1) JB. f. 1876, 178.

$(NH_2SO_3)_2Sr + 4 H_2O$, grofse gut ausgebildete Prismen. *Calciumsalz* $(NH_2SO_3)_2Ca + 4 H_2O$, dünne sehr lösliche Blättchen. *Bleisalz* $(NH_2SO_3)_2Pb + H_2O$, kleine strahlenförmig gruppirte Nadeln; es ist das leicht löslichste Salz. *Nickelsalz* $(NH_2SO_3)_2Ni + 3 H_2O$, smaragdgrüne warzenförmig gruppirte Nadeln. *Kobaltsalz* $(NH_2SO_3)_2Co + 3 H_2O$, rothe strahlig gruppirte Nadeln. *Mangansalz* $(NH_2SO_3)_2Mn + 3 H_2O$, sehr lösliche rosenrothe krystallinische Masse. *Zinksalz* $(NH_2SO_3)_2Zn + 4 H_2O$, strahlig krystallinische Masse. *Cadmiumsalz* $(NH_2SO_3)_2Cd + 5 H_2O$, mikroskopische, sehr lösliche Tafeln. *Kupfersalz* $(NH_2SO_3)_2Cu + 2 H_2O$, lange ultramarinblaue Tafeln oder Nadeln. Die Salze des Magnesiums, Aluminiums und Urans sind sehr löslich; das Eisenoxydsalz zersetzt sich beim Abdampfen in basisches Salz und freie Säure.

Ch. A. Cameron und E. W. Davy (1) kommen durch Versuche über die Wirkung der Wärme auf *Ammoniumselenat* zu dem Schlufs, dafs zunächst unter Ammoniakentwicklung saures Selenat gebildet wird und dafs dieses Salz bei weiterem Erwärmen zerfällt in Selen, Selenigsäureanhydrid, Wasser und Stickstoff.

A. Senier und A. J. G. Low (2) haben vergebens versucht, von dem *Chlor* ein Absorptionsspectrum zu erhalten. Weder gasförmiges Chlor in einer Schicht von 9 Fufs, noch flüssiges Chlor in einer Dicke von 1,5 Zoll liefsen aufser der durch die gelbe Farbe verursachten Lichtabsorption ein Spectrum erkennen. Zur Darstellung von *flüssigem Chlor* bringen sie möglichst trockenes Chlorhydrat in eine Röhre, schmelzen dieselbe zu und erhitzen das Ganze in einem Wasserbad auf 40 bis 60°. Nach Verflufs von 10 Min. sind die Krystalle vollständig zersetzt und das flüssige Chlor erscheint als eine tiefgelb gefärbte ölige Flüssigkeit unter dem chlorhaltigen Wasser.

L. L. de Koninck (3) empfiehlt zur Erzielung eines con-

(1) Chem. News **38**, 133. — (2) Pharm. J. Trans. [3] **7**, 729. — (3) Zeitschr. anal. Chem. 1878, 181.

tinuirlichen *Chlorgas*stromes den Kipp'schen Gasentwicklungsapparat, der mit groben Stücken Braunstein und verdünnter Salzsäure beschickt, fast bis zur Tubulatur in ein großes Wasserbad gestellt wird.

E. Holdermann (1) berichtet über eine *mit Phosphorsäure verunreinigte Salzsäure.*

C. Hensgen (2) hat Seine (3) Untersuchungen über die Einwirkung von gasförmiger *Salzsäure auf Sulfate* fortgesetzt. Das *wasserfreie schwefels. Eisenoxydul* $FeSO_4$ verhält sich, wie schon Kane (4) beobachtete, bei gewöhnlicher Temperatur indifferent gegen Salzsäuregas. Beim Erhitzen tritt jedoch Zersetzung ein, es färbt sich gelb und an den kälteren Theilen des Rohrs scheidet sich ein brauner Anflug ab. Die Wirkung der Salzsäure scheint jedoch nur eine secundäre zu sein, da die Temperatur so hoch gesteigert werden muſs, daſs das Sulfat für sich allein schon eine Zersetzung erleidet. Es bilden sich unter dem Einfluſs der Temperatur die gewöhnlichen Zersetzungsproducte des Eisenvitriols, Eisenoxyd, Schwefelsäure- und Schwefligsäureanhydrid. Die beiden letzteren werden durch den Salzsäurestrom entfernt, während das erstere in Eisenchlorid übergeführt wird. Das *krystallisirte Salz* $FeSO_4, 7H_2O$ verhält sich ganz anders. Leitet man in eine concentrirte Lösung desselben in gewöhnlicher Salzsäure einen Strom von Chlorwasserstoff, so findet beträchtliche Absorption statt und nach vollständiger Sättigung scheiden sich ein in feinen hellgrünen Nadeln krystallisirendes Salz, bei weiterer Concentration auch noch wohlausgebildete Tafeln eines anderen Salzes ab. Die nadelförmigen Krystalle enthalten 34,46 Proc. Cl, 42,94 Proc. Fe und 22,42 Proc. H_2O, welche der Formel $Fe_2Cl_4, 5H_2O$ (?) und nicht, wie Hensgen berechnet, $Fe_2Cl_6, 2H_2O$ entsprechen. Die tafelförmigen Krystalle bestehen aus $Fe_2SO_4, 6H_2O$.

In einer zweiten Abhandlung theilt Derselbe (5) Seine

(1) Arch. Pharm. [3] **12**, 100. — (2) Ber. 1878, 1775. — (3) JB. f. 1877, 211. — (4) Ann. Chem. Pharm. **19**, 1. — (5) Ber. 1878, 1778.

bei der *Einwirkung von Salzsäure auf einige Doppelsulfate* erhaltenen Resultate mit. Die schön blaue Farbe der Krystalle von *Kaliumkupfersulfat* $K_2Cu(SO_4)_2, 6 H_2O$ geht bei Zutritt der Salzsäure zuerst in eine grünliche über und nach einiger Zeit entstehen strahlenförmig sich vergröfsernde Flecken eines lebhaft roth gefärbten Körpers, der jedoch durch das Schmelzen der Krystalle in der entstandenen Flüssigkeit wieder verschwindet, bis zuletzt eine breiförmige krystallinische grüne Masse übrig bleibt. Dieselbe besteht aus wasserhaltigem Kaliumkupferchlorid $CuK_2Cl_4, 2 H_2O$; beim Verweilen im Exsiccator verliert sie Wasser und geht in eine braunrothe wasserärmere Verbindung des Doppelchlorids über. Die zu Anfang der Reaction auftretenden rothen Flecken können auch nur auf die Bildung derartiger wasserarmer Doppelchloride zurückgeführt werden. Die concentrirte Lösung von *Kaliumeisenalaun* $K_2Fe_2(SO_4)_4, 24 H_2O$ scheidet mit zunehmender Sättigung ein gelbrothes Krystallpulver von der Farbe des Kaliumdichromats aus. Es besteht aus $Fe_2Cl_6, 4 KCl + 2 H_2O$. Aehnlich verhält sich auch das *Ammoniumeisenoxydulsulfat* $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2, 6 H_2O$. Es oxydirt sich beim Einleiten von Salzsäure sehr rasch und scheidet ein gelbes, immer röther sich färbendes Krystallpulver $Fe_2Cl_6, 4 NH_4Cl, 2 H_2O$ aus.

Auch J. W. Thomas (1) hat die Einwirkung der *Salzsäure auf eine grofse Anzahl von Metallsalzen* näher untersucht, indem Er entweder die Salze im trockenen Zustande in über Quecksilber abgesperrten Chlorwasserstoff brachte, oder einen trockenen Salzsäurestrom über die in einer Glasröhre befindlichen Salze leitete, oder die wässerigen Lösungen der Salze mit concentrirter Salzsäure versetzte und die im Wasserbad oder im Vacuum übergehenden Destillate untersuchte. Er fand hierbei, dafs die Nitrate des Kaliums, Ammoniums und Natriums, die Oxalate der Alkalien, des Baryums und Blei's, die Tartrate der Alkalien sowie Brechweinstein, die neutralen Citrate der

(1) Chem. Soc. J. **33**, 367; Chem. News **37**, 246.

Alkalien und des Bleis, Ammoniak und Kalialaun, Ferrocyankalium, im wasserhaltigen Zustande die Salzsäure sehr rasch absorbiren, die entwässerten Alaune, sowie das Ferricyankalium dagegen keine Einwirkung ausüben; dafs beim Darüberleiten von Salzsäure über die Nitrate der Alkalien, des Cadmiums, Bleis, Kupfers, Kobalts, Magnesiums, Mangans, Nickels, Quecksilbers, Silbers, Urans und Zinks oft heftige Einwirkung meist unter Entwicklung rother Dämpfe stattfindet, dafs dagegen die Nitrate der Erdalkalien keine, das Lithiumnitrat nur eine geringe Einwirkung erkennen lassen. Kaliumchromat und -dichromat werden unter Reduction der Chromsäure angegriffen, geschmolzener Borax bleibt unverändert. Neutrales Kaliumcitrat wird unter Bildung von Monokaliumcitrat, citrons. Blei auch unter Zersetzung der Citronensäure angegriffen. Metantimons. Kali liefert Antimonchlorid, Brechweinstein ebenfalls; unterchlorigs. Natron, saures schwefligs. Natron, unterschwefligs. Natron, Ferrocyankalium, übermangans. Kali, molybdäns. Ammoniak werden gleichfalls unter vollständiger Zersetzung verändert; die neutralen Alkalisulfate werden in saure Salze übergeführt.

H. Köhler (1) hat die Einwirkung trockener *Salzsäure auf einige ätherschwefelsaure Salze* untersucht. Bei gewöhnlicher Temperatur findet keine Zersetzung statt; das Kaliumäthylsulfat bleibt vollständig unverändert, das Baryumäthylsulfat nimmt zwar die Salzsäure unter Temperaturerhöhung auf, indem sie diesem Salz das Krystallwasser entzieht und sich darin auflöst. Bei einer Temperatur zwischen 65 und 85° werden dagegen beide Salze zersetzt, indem Chloräthyl entweicht und Kaliumdisulfat resp. Baryumsulfat und Schwefelsäure sich bilden.

In The Pharmaceutical Journal and Transactions (2) wird über eine durch *Salpetersalzsäure* (Königswasser) verursachte Explosion Mittheilung gemacht.

E. R. Squibb (3) bespricht die Anwendung und Darstel-

(1) Ber. 1878, 1929. — (2) Pharm. J. Trans. [3] **7**, 885. — (3) Pharm. J. Trans. [3] **9**, 727.

lung der *Bromwasserstoffsäure* für den medicinischen Gebrauch. Als beste und einfachste Darstellungsmethode empfiehlt Er die Zersetzung des Bromkaliums durch Schwefelsäure und Destillation der Lösung, nachdem der gröfste Theil des Kaliumsulfats herauskrystallisirt und getrennt ist. De Witt C. Wade (1) hält es für einfacher, die Zersetzung des Bromids durch Weinsäure auszuführen und die gebildete Bromwasserstoffsäure von dem Ditartrat durch Filtration zu trennen.

M. Berthelot (2) hat durch Sättigen von Wasser mit Bromwasserstoffsäure bei einer dem Gefrierpunkt naheliegenden Temperatur eine wässerige *Bromwasserstoffsäure* erhalten, deren Zusammensetzung sehr nahe der Formel $HBr + 2 H_2O$ kam. Es ist Ihm nun gelungen, bei Anwendung einer Kältemischung, ohne daſs eine gröſsere Absorption des Bromwasserstoffs erfolgte, die obige Verbindung in Form einer weiſsen, bei -11^0 schmelzenden Krystallmasse zu erhalten. Diese Verbindung entspricht dem von Pierre und Puchot (3) dargestellten Hydrat der Chlorwasserstoffsäure $HCl + 2 H_2O$. Er hat ferner versucht, ein ähnliches *Hydrat der Jodwasserstoffsäure* darzustellen. Das bei möglichst vollständiger Sättigung von Wasser mit Jodwasserstoffsäure anzunehmende Hydrat der letzteren nähert sich mehr der Formel $HJ + 3 H_2O$; es krystallisirt selbst bei -30^0 nicht, doch ist die Existenz eines solchen bestimmten Hydrats dadurch wahrscheinlich gemacht, als die Menge der aufgenommenen Jodwasserstoffsäure sich nur wenig mit Erniedrigung der Temperatur vermehrt. Ueber die Bildungswärmen dieser Hydrate ist schon S. 94 berichtet.

J. Ogier (4) hat im Anschluſs an Seine (5) Versuche über die Wirkung des *Ozons auf Jod* durch Abänderung der Versuchsbedingungen alle Oxydationsstufen des Jods bis zur Ueberjodsäure erhalten. Wenn man einen elektrischen Strom auf ein Gemenge von Joddampf und Sauerstoff in einer Röhre einwirken

(1) Pharm. J. Trans. [3] **8**, 1003. — (2) Compt. rend. **86**, 279; Ann. chim. phys. [5] **14**, 368. — (3) JB. f. 1876, 186. — (4) Compt. rend. **86**, 722. — (5) JB. f. 1877, 213.

läfst, so erhält man in den verschiedenen Regionen der Röhre die verschiedenen Jodoxyde. In dem unteren Theil, wo das Jod sich im Ueberschufs befindet, schlägt sich die *jodige Säure* nieder, oberhalb derselben bemerkt man eine citrongelbe Schicht von *Unterjodsäure*, noch höher gegen den Raum, an welchem der elektrische Strom sich entwickelt, sammelt sich die *Jodsäure* an und dieser Raum selber wird mit einer glänzenden weifsen Schicht bekleidet, welche aus *Ueberjodsäure* besteht. Einige Versuche lassen sogar vermuthen, dafs diese Grenze der Oxydation noch überschritten werden kann.

J. B. Hannay (1) hat die schon von R. Weber (2) beobachtete Reaction zwischen Jodtrichlorid und Schwefelkohlenstoff näher untersucht und gefunden, dafs dieselbe unter lebhafter Wärmeentwicklung und nach der Gleichung :

$$2\,CS_2 + 3\,JCl_3 = CCl_4 + CSCl_2 + {}^3/_2\,S_2Cl_2 + 3\,J$$

verläuft.

R. A. Smith (3) hat über die Vertheilung des *Ammoniaks in der Atmosphäre* Untersuchungen angestellt und gezeigt, dafs es besonders an der Oberfläche der Körper haftet. Um eine Vorstellung von der Menge des in einem Raume vorhandenen Ammoniaks zu erhalten, braucht man daher nicht grofse Mengen Luft mit Wasser zu waschen, sondern es genügt, eine Glasflasche einige Zeit in diesem Raume aufzuhängen und dann die Oberfläche mit destillirtem Wasser abzuspülen und darin das Ammoniak colorimetrisch zu ermitteln.

A. Schwalm (4) macht auf einen Kupfergehalt im käuflichen *Salmiakgeist* aufmerksam.

S. W. Johnson und R. H. Chittenden (5) haben die von Schweitzer (6) erhaltenen *sauren Ammoniumsulfate* näher untersucht und nachgewiesen, dafs dieselben zwar in Beziehung auf den Schwefelsäuregehalt mit der von Schweitzer aufgestellten Formel übereinstimmen, im Ammoniak- und Wasser-

(1) Chem. News **37**, 224. — (2) JB. f. 1866, 138. — (3) Chem. News **37**, 44. — (4) Russ. Zeitschr. Pharm. 1878, 483. — (5) Sill. Am. J. [3] **15**, 131. — (6) JB. f. 1876, 194.

gehalt dagegen beträchtlich abweichen. Indem Sie ferner noch zeigen, dafs das Schweitzer'sche Disulfat noch gewöhnliches neutrales Sulfat beigemengt enthält, kommen Sie zu dem Schlufs, dasselbe als eine Mischung von nahezu 1 Mol. Pyrosulfat $(NH_4)_2S_2O_7$, 1 Mol. neutralem Sulfat $(NH_4)_2SO_4$ und 3 Mol. Disulfat $(NH_4)HSO_4$ anzusehen. In gleicher Weise zeigen Sie auch, dafs das sogenannte Trisulfat $(NH_4)_2H_4(SO_3)_3$ aus einem Gemenge von 1 Mol. Pyrosulfat mit 2 Mol. Disulfat bestehe.

L. Dieulafait (1) hat eine ausführliche Abhandlung über das *Vorkommen von Ammoniaksalzen* im Meerwasser, in den Salzablagerungen der verschiedenen Perioden, dem Gyps und den denselben begleitenden Substanzen veröffentlicht. Er zeigt darin, dafs die schon von Marchand und Boussingault signalisirte Existenz des Ammoniaks im Meerwasser eine allgemeine Thatsache ist. Er hat die Gegenwart desselben in allen Meeren zwischen Marseille und China nachgewiesen. Die Menge desselben beträgt im mittelländischen Meer, 3 Stunden von der Küste geschöpft, 0,22 mg im l; in anderen Regionen variirt dieselbe zwischen 0,13 mg (Golf von Bengalen) und 0,36 mg (Küste von Cochinchina) im l. Beim Verdampfen des Wassers concentrirt sich das Ammoniak aber nicht in dem Mafse, als das Wasser verdampft, indem stets ein Theil in die Atmosphäre entweicht. In gröfserer Menge findet sich das Ammoniak angehäuft in dem beim Verdampfen des Wassers sich am Boden absetzenden Schlamm, sowie in den Gypsablagerungen, die darauf folgen. 1 kg Gyps enthält zwischen 0,8 bis 3,2 mg Ammoniak in der Form von Salzen, welche beim Brennen desselben entweichen und wahrscheinlich auch einen Einflufs auf die Wirkung des Gypses als Düngmaterial ausüben werden. Auch die Borsäure in den Lagunen von Toscana ist häufig von ammoniakhaltigen und organischen Substanzen begleitet, eine Thatsache, die auch wieder für das Vorhandensein der Borsäure in den salzhaltigen Schichten der Lagunen spricht. Die von Boussingault be-

(1) Ann. chim. phys. [5] **14**, 374.

obachtete Thatsache, dafs der Lac d'Enghien nur 0,67 mg NH_3 im l enthält, während die von ihm gespeiste Schwefelquelle 5,06 mg zeigt, erklärt sich dadurch, dafs das Wasser des Sees, ehe es unten als Quelle zum Vorschein kommt, eine gypshaltende Schicht durchdringen mufs und sich dort mit Ammoniak beladet. Da nun alle salzhaltenden Mineralwasser aus den salzführenden Schichten der Trias- oder Tertiärformation abstammen, so läfst sich naturgemäfs als allgemeiner Schlufs ableiten, dafs alle diese Mineralwässer auch aufsergewöhnliche Mengen von Ammoniaksalzen enthalten werden.

W. Foster (1) hat die Einwirkung von *unterbromigsauren Alkalien* auf *Ammoniumsalze*, *Harnstoff* und *Oxamid* näher untersucht. Er findet, dafs bei Anwendung einer frisch bereiteten unterbromigs. Alkalilösung bei Ammoniumsalzen und Harnstoff nahezu aller Stickstoff als solcher entwickelt wird, dafs dagegen bei schwächeren Lösungen ein erheblicher Procentgehalt nicht zur Entwicklung gelangt. Bei Oxamid werden dagegen immer nur etwa 75 Proc. des Gesammtstickstoffs entwickelt, die andern 25 Proc. werden zurückgehalten, wahrscheinlich deshalb weil sie in Nitrat übergehen.

G. S. Johnson (2) hat durch Auflösen von Jod bis zur Sättigung in einer concentrirten Lösung von Ammoniumjodid, oder durch Umrühren der gemengten Krystalle von Ammoniumjodid und freiem Jod mit wenig Wasser, bis nichts mehr gelöst wird, *Ammoniumtrijodid* erhalten. Beim Verdunsten über Schwefelsäure krystallisirt es in dunkelbraunen tafelförmigen Krystallen, welche beständiger sind als das entsprechende Kaliumsalz. Es ist unverändert löslich in wenig Wasser und wird durch viel Wasser unter Abscheidung von Jod zerlegt. Es ist wenig zerfliefslich, sein spec. Gewicht ist 3,749.

G. Lunge (3) hat, veranlafst durch eine der gewöhnlichen Annahme entgegenstehende Behauptung O. N. Witts (4), dafs

(1) Chem. Soc. J. **33**, 470; Chem. News **37**, 270. — (2) Chem. Soc. J. **33**, 397; Chem. News **37**, 246. — (3) Ber. 1878, 1229. — (4) Ebendas. 1878, 756.

die *salpetrigen Dämpfe*, welche von der Oxydation der arsenigen Säure, Stärke oder andern organischen Substanzen herrühren, nur wenig *Salpetrigsäureanhydrid* N_2O_3 vielmehr der Hauptsache nach *Untersalpetersäure* enthalten sollen, die hierbei auftretenden Dämpfe noch einmal genauer untersucht und gefunden, daſs die von Ihm durch Eintropfenlassen einer Salpetersäure von 1,33 spec. Gewicht zu dickem Stärkebrei unter Erwärmen auf dem Wasserbade erhaltenen Dämpfe jedenfalls die Zusammensetzung N_2O_3 und nicht NO_2 oder N_2O_4 hatten. Bezüglich der Frage, welche Oxydationsstufe des Stickstoffs ob N_2O_3 oder N_2O_4 in einer normal arbeitenden Bleikammer vorhanden sei, hat Ihm die Untersuchung einer gröſseren Anzahl von „Fabrik-Nitrosen" ergeben, daſs in denselben nur Spuren von höheren Oxyden des Stickstoffs als N_2O_3 vorhanden sind. Nur bei schlechtem Betrieb können dieselben in gröſserer Menge auftreten. Versuche um festzustellen, unter welchen Bedingungen sich vorzugsweise *salpetrige Säure* bildet, geben Ihm (1) folgendes Resultat : I. Salpetersäure und arsenige Säure. Die Letztere wurde als gepulverte glasige Säure angewandt und die Salpetersäure durch den Scheidetrichter allmählich eingegossen. 1) Salpetersäure von 1,20 spec. Gewicht giebt fast nur NO; 2) Salpetersäure von 1,25 spec. Gewicht noch sehr viel NO, wenig N_2O_3; 3) Salpetersäure von 1,30 spec. Gewicht noch etwas NO, aber ganz vorwiegend N_2O_3; 4) Salpetersäure von 1,35 spec. Gewicht verhält sich ebenso, nur kommt fast kein NO mehr vor; 5) Salpetersäure von 1,40 spec. Gewicht giebt ein Gemenge von 100 Mol. N_2O_3 auf 126 Mol. N_2O_4; 6) Salpetersäure von 1,45 spec. Gewicht 100 Mol. N_2O_3 auf 284 Mol. N_2O_4; 7) Salpetersäure von 1,50 spec. Gewicht 100 Mol. N_2O_3 auf 903 Mol. N_2O_4. II. Salpetersäure und Stärke. 1) Salpetersäure von 1,20 spec. Gewicht wirkt so gut wie nicht; 2) Salpetersäure von 1,33 giebt hauptsächlich N_2O_3 neben wenig NO; 3) Salpetersäure von 1,40 spec. Gewicht auf 100 Mol. N_2O_3, 25 Mol. N_2O_4; 4) Salpeter-

(1) Ber. 1878, 1641.

säure von 1,50 spec. Gewicht auf 100 Mol. N_2O_3, 60 Mol. N_2O_4. Er glaubt ferner aus Seinen Versuchen schliefsen zu dürfen, dafs das Salpetrigsäureanhydrid auch in Dampfform existirt und nicht, wie von anderer Seite (1) angenommen wurde, aus einer Mischung von NO und NO_2 besteht.

Nach M. Berthelot (2) kann *Ozon* und *salpetrige Säure* nicht gleichzeitig in einem feuchten Gasgemisch zugegen sein, da die salpetrige Säure augenblicklich durch feuchtes Ozon oxydirt wird. Man kann dieses Verhalten sogar zu einer Bestimmung des Ozons verwenden, wenn man eine salpetrige Säure von bestimmtem Gehalt (dargestellt durch Ansäuern der Lösung eines salpetrigs. Salzes) einige Augenblicke mit dem ozonhaltigen Gase schüttelt. Viel weniger rasch wirkt dagegen Luft auf die salpetrige Säure ein. In einer trockenen Atmosphäre verträgt sich Sauerstoff und Ozon gleichfalls nicht mit der salpetrigen Säure, indem dieselbe in Untersalpetersäure umgewandelt wird. Dabei bleibt die Reaction stehen. Fügt man dagegen etwas Wasser hinzu und es ist ein Ueberschufs von Sauerstoff vorhanden, so verwandelt sich die Untersalpetersäure in Salpetersäure : rasch mit Ozon, langsam mit gewöhnlichem Sauerstoff.

L. T. Wright (3) weist durch Versuche nach, dafs die beim Verbrennen von Wasserstoff oder Kohlenwasserstoffen auftretenden kleinen Mengen von *salpetriger Säure und Salpetersäure* von einem Ammoniakgehalt der zum Verbrennen dienenden Luft herrühren.

P. Freda (4) hat über die Ausführung des Schönbein'schen Versuchs (5) der Erzeugung von *Ammoniumnitrit* bei der Verdampfung des Wassers Mittheilung gemacht.

S. Pickering (6) findet abweichend von den Angaben der Lehrbücher den Schmelzpunkt des *Ammoniumnitrats* bei 165 bis 166°. Es krystallisirt aus Alkohol oder Wasser in wasserfreien Krystallen, welche nur an sehr feuchter Luft zerfliefslich

(1) Vgl. z. B. Luck, JB. f. 1869, 188; Moser, Ann. Phys. [2] 2, 139. — (2) Ann. chim. phys. [5] 14, 367. — (3) Chem. News 38, 240. — (4) Ber. 1878, 1385 (Corresp.). — (5) JB. f. 1862, 94. — (6) Chem. News 38, 267.

sind. Es beginnt bei 185° in Stickoxyd und Wasser sich zu zersetzen (1).

R. Warington (2) hat Seine Versuche über die *Salpeterbildung durch Bacterien* (3) ausführlicher veröffentlicht. Er bestätigt darin durch neue länger fortgesetzte Beobachtungen, daſs dieselbe nur im Dunkeln stattfindet, was mit einer Angabe von A. Downes und T. B. Blunt (4), daſs die Einwirkung des Lichtes für die Entwicklung von Bacterien schädlich sei, übereinstimmt.

F. H. Storer (5) theilt Versuche mit, welche Er über die *Salpeterbildung* angestellt hat und welche gleichfalls für die Schlösing'sche Fermenttheorie (6) sprechen, und namentlich zeigen, daſs die Gegenwart von Eisenoxyd oder Manganhyperoxyd oder von Gyps allein nicht im Stand sei, die Ammoniakverbindungen in Nitrite oder Nitrate zu verwandeln. Auch die von Warington beobachtete Thatsache, daſs die nitrificirenden Keime nur im Dunkeln wirken, dagegen im Lichte zerstört werden, scheint insofern eine Bestätigung gefunden zu haben, daſs die Gegenwart von salpetriger Säure sich besonders deutlich bei den zerschnittenen Torf enthaltenden Mischungen wahrnehmen lieſs, welche wegen ihrer dunklen Farbe besonders geeignet waren, diese Keime vor dem Einfluſs des Lichtes zu schützen.

A. E. Menke (7) hat durch Schmelzen von salpeters. Natron mit Eisenfeilen das *Natriumsalz der untersalpetrigen Säure* $NaNO + 3 H_2O$ in weiſsen nadelförmigen Krystallen dargestellt und sein Verhalten gegen verschiedene Metallsalze näher untersucht. Mit Silberlösung entsteht das schon von Divers (8) erhaltene *untersalpetrigs. Silber*; mit Kupferlösung ein türkisblauer Niederschlag; mit Magnesia-, Mangan-, Zink-, Baryt-, Strontium-, Calciumlösungen entstehen weiſse in Essigsäure lösliche Nieder-

(1) Vgl. Berthelot, JB. f. 1876, 193. — (2) Chem. Soc. J. **33**, 44; Ann. chim. phys. [5] **14**, 562. — (3) JB. f. 1877, 228. — (4) Chem. News **37**, 19. — (5) Sill. Am. J. [3] **15**, 444; Chem. News **37**, 268. — (6) JB. f. 1877, 227. — (7) Chem. Soc. J. **33**, 401; Chem. News **37**, 270. — (8) JB. f. 1871, 235; vgl. auch JB. f. 1877, 220.

schläge; mit Wismuth-, Aluminium-, Blei-, Zinn-, Cersalzen gleichfalls weiſse aber in Essigsäure unlösliche Niederschläge; mit Kobaltchlorür entsteht ein rother, mit Nickelsulfat ein grünlich weiſser, mit Quecksilberchlorid ein weiſser leicht unter Braunwerden veränderlicher, mit Quecksilberoxydulhydrat ein schwarzer, mit Eisenoxydulsulfat ein olivengrüner, mit Eisenchlorid ein gelber Niederschlag. Aus Goldlösung wird das Metall reducirt; mit Platinchlorid entsteht ein röthlich weiſser Niederschlag, durch Erhitzen des Silbersalzes mit Jodäthyl gelang es Ihm ein ätherartiges Derivat zu erhalten.

Nach Girard und Pabst (1) lassen sich die als *Nitrosylsulfat* zu betrachtenden sogenannten *Kammerkrystalle* $SO_2{}^{OH}_{ONO}$ leicht erhalten (2), wenn man kalte concentrirte Schwefelsäure mit salpetriger Säure sättigt, oder in Salpetersäure schweflige Säure einleitet, oder endlich am besten durch Verbrennen eines Gemenges von 1 Thl. Schwefel mit 2,5 bis 3 Thl. Kaliumnitrat an feuchter Luft. Mittelst dieses Körpers lassen sich leicht *Nitroso-* oder *Azoverbindungen* darstellen wie Sie es beispielsweise durch die Einwirkung auf Fluoresceïn, Alizarin oder Anilin zeigen. Besser wendet man jedoch zu diesem Zwecke das *Nitrosylchlorid* NOCl an, das man sehr leicht durch Destillation der Kammerkrystalle mit Chlornatrium als eine bei -5^0 siedende Flüssigkeit erhalten kann. Ein *Nitrosylbromid* läſst sich in ähnlicher Weise mit Bromnatrium als eine bei 19^0 siedende leicht zersetzbare Flüssigkeit erhalten. Kaliumnitrat bildet unter den gleichen Umständen die bei 25 bis 30^0 siedende Untersalpetersäure N_2O_4 die danach als *Nitrosylnitrat* NO_2-ONO aufzufassen wäre.

G. Vulpius (3) hat im Anschluſs an die von L. Liebermann (4) beobachtete Löslichkeit des Schwefels in Essigsäure auch ein beträchtliches Lösungsvermögen derselben für *Phosphor*

(1) Bull. soc. chim. [2] **30**, 531. — (2) JB. f. 1877, 572. — (3) Arch. Pharm. [3] **12**, 38, 229. — (4) JB. f. 1877, 209.

(ca. 1 Proc.) constatirt. Versuche, ob auch die andern Glieder der Fettsäurereihe in ähnlicher Weise auf Schwefel und Phosphor lösend wirkten, ergaben, daſs Ameisensäure nur unerhebliche Mengen von Schwefel aufzunehmen vermag, daſs dagegen die Stearinsäure bedeutende Mengen von Schwefel und Phosphor auflösen kann.

Th. Salzer (1) hat neue Untersuchungen über die *Unterphosphorsäure und deren Salze* (2) mitgetheilt. Bezüglich der Darstellung der Säure selbst hat Er gefunden, daſs die Oxydation des Phosphors erheblich gefördert wird, wenn man gröſsere Mengen davon in demselben Raume der Einwirkung von Luft und Wasser überläſst. Die Bildung der Unterphosphorsäure schreitet dabei mit jener der phosphorigen und Phosphorsäure bis zu der Concentration der Flüssigkeit, bei welcher sie nicht mehr gebildet werden kann, in einem bestimmten Verhältniſs fort. Nur ungefähr der 15. Theil des Phosphors wird in Unterphosphorsäure, weitaus der gröſste Theil in Phosphorsäure übergeführt. Seine frühere Angabe, daſs die Unterphosphorsäure Chlornatrium nicht zersetze, berichtigt Er dahin, daſs auch mit Chlornatrium und schwefels. Natron die Bildung der Krystalle des sauren Hypophosphats erfolgt, nur dauert es etwas längere Zeit, wenn die Flüssigkeit nicht sehr concentrirt ist; man kann sogar das Natriumsalz direct darstellen, wenn man Phosphorstangen theilweise in verdünnte Kochsalzlösung eintaucht und der Oxydation überläſst. *Neutrales Natriumhypophosphat* bildet sich, wenn eine Lösung von 1 Thl. des sauren Salzes in 50 Thl. Wasser mit 1 Thl. einer concentrirten Sodalösung versetzt wird. Die Flüssigkeit bleibt zunächst klar, beim Hinzufügen von mehr Sodalösung scheiden sich schöne Krystalle des neutralen Salzes aus, welche nach W. Fresenius (3) dem monoklinen System angehören; Achsenverhältniſs a : b : c = 2,0435 : 1 : 1,9055; beobachtete Flächen der theils wasserhellen glänzenden Krystallnadeln, theils trüben dickeren Prismen : 0 P, 2 P∞, ∞ P, P, ½ P,

(1) Ann. Chem. **194**, 28. — (2) JB. f. 1877, 229. — (3) a. a. O.

Spaltbarkeit nach $\infty P \infty$; die optische Achsenebene ist Symmetrieebene. Wird die Lösung des sauren Salzes gleich mit einem Ueberschufs von Sodalösung versetzt, so scheidet es sich in schneeflockenähnlichen Krystallen ab; wird eine heifs gesättigte Lösung des sauren Salzes mit Sodalösung versetzt, so werden die früher erwähnten seideglänzenden Nadeln erhalten. *Zweidrittelunterphosphors. Natron* $Na_3H(PO_3)_2 + 9H_2O$ wird erhalten, wenn man weniger als 1 Gewichtstheil krystallisirtes Natriumcarbonat auf 1 Gewichtstheil des sauren Salzes einwirken läfst. Es bildet nach K. Haushofer stark glänzende lichtbrechende meist tafelförmige Krystalle; monoklin. $\beta = 60^0 34'$. a : b : c = 1,5788 : 1 : 0,4348. Combinationen $0P . -P . 6P . 3P . -P\infty . \infty P\infty . 4P\infty . 5P\infty . 20P\infty . 4P\infty . 6P\infty$. Optische Achsenebene senkrecht zur Symmetrieebene. Die Kaliumsalze lassen sich aus der Rohsäure nicht darstellen, da das unterphosphors. von dem phosphorigs. Salz nicht zu trennen ist. Beim Verdunsten der reinen mit Kaliumcarbonat neutralisirten Unterphosphorsäure scheiden sich warzige Krystalle aus, wird noch einmal die gleiche Menge Säure hinzugefügt, so erhält man das *saure Kaliumhypophosphat* $KH . PO_3 . \frac{1}{2} H_2O$ in kleinen wasserhellen in der doppelten Menge Wasser von gewöhnlicher Temperatur löslichen Krystallen, nach Fresenius rhombisch. a : b : c = 0,6792 : 1 : 0,8508. Combinationen : ∞P, $2\bar{P}2$, untergeordnet $\infty \breve{P} \infty$, $\breve{P}\infty$, $0P$; Spaltbarkeit nach $\infty \breve{P} \infty$. Das neutrale Salz konnte bis jetzt nicht frei von kohlens. Kali erhalten werden, da beide Salze in Wasser gleich löslich zu sein scheinen. Ein *Lithiumsalz* kann durch Zusatz von Unterphosphorsäure zu einer Lösung von kohlens. Lithium als ein in Wasser sehr schwer löslicher krystallinischer Niederschlag erhalten werden. *Neutrales Ammoniumhypophosphat* $(NH_4)_2PO_3 . \frac{1}{2} H_2O$ läfst sich durch Uebergiefsen einer fünfprocentigen Unterphosphorsäure mit überschüssigem Ammoniak in quadratischen Säulen erhalten, welche schon an der Luft Ammoniak verlieren, milchig werden und sich in der 30 fachen Menge Wasser lösen. Die Lösung verliert beim Eindampfen Ammoniak, geht in *saures Ammoniumhypophosphat* $NH_4H . PO_3$ über, dessen nadelförmige oder körnige

Krystalle mit dem Kaliumsalz isomorph sind. *Baryumhypophosphate.* Das neutrale Salz $BaPO_3$ erhält man am besten durch Fällen des neutralen Natriumsalzes mit Chlorbaryum als pulverigen in Wasser und Essigsäure sehr schwer löslichen Niederschlag, das saure Salz $BaH_2(PO_3)_2 + 2\,H_2O$ durch Auflösen des neutralen in Unterphosphorsäure und Verdunsten der Lösung in nadelförmigen Krystallen, nach Fresenius monoklin $a:b = 1{,}8480:1$; $\beta = 57{,}4$; Combinationen : $0P$ und $\infty P \infty$ am Ende ∞P; Spaltbarkeit nach $0P$ und ∞P unvollkommen. Die klaren Krystalle werden beim Erhitzen unter Wasser trübe, sie geben mit etwa der 1000 fachen Menge kalten Wassers eine klare Lösung, welche sich beim Kochen durch Abscheidung von neutralem Salz trübt. *Calciumhypophosphat* $CaPO_3 . H_2O$ wird durch Fällen des Natriumsalzes mit neutralen Calciumlösungen dargestellt. Der ursprünglich gelatinöse Niederschlag wird rasch dichter und körnig, er ist nicht in Wasser, schwierig in Essigsäure, leicht in Salzsäure und Unterphosphorsäure löslich. Ein saures Salz in Krystallen darzustellen gelang jedoch nicht. Auch das saure Natriumhypophosphat giebt beim Fällen mit Chlorcalcium immer nur einen Niederschlag von neutralem Hypophosphat.

J. H. Long (1) hat die Volumenverhältnisse der bei der Einwirkung von *Wasserdampf auf glühende Holzkohlen* entstehenden Gase (Wasserstoff, Kohlensäure und Kohlenoxyd) näher untersucht. Er findet, daſs entgegen den Angaben von Bunsen (2) zwischen Kohlensäure und Kohlenoxyd keine einfachen Volumverhältnisse sich zeigen, daſs aber die Bildung von Kohlenoxyd in dem Maſse stetig abnimmt, als die Kohle oxydirt wird. Er schlieſst daraus, daſs durch die Einwirkung von Wasserdampf auf Kohle zunächst Kohlensäure entsteht, welche erst durch weitere Einwirkung der überschüssigen Kohle zu Kohlenoxyd reducirt wird. Ein in den anfangs ausgeführten Analysen

(1) Ann. Chem. **192**, 288. — (2) Pogg. Ann. **46**, 207; vgl. Langlois, JB. f. 1857, 82.

hervortretender Ueberschufs von Kohlensäure + Kohlenoxyd gegenüber dem Wasserstoff kommt nicht von einem etwa durch Diffusion herrührenden Verlust an Wasserstoff, sondern davon her, dafs in der Kohle Kohlensäure oder Sauerstoff absorbirt enthalten war.

H. Köhler (1) hat gefunden, dafs ein Gemenge von *Kohlensäure und Schwefelwasserstoff* beim Hindurchleiten durch glühende Röhren hauptsächlich zerfällt in Kohlenoxyd, Wasser und freien Schwefel. Ob die Zersetzung einfach nach der Gleichung :

$$CO_2 + H_2S = CO + H_2O + S,$$

oder möglicherweise nach der Gleichung :

$$CO_2 + H_2S = COS + H_2O$$

läfst sich entgültig nicht entscheiden, da bekanntlich das Kohlenoxysulfid in der Hitze, in Kohlenoxyd und Schwefel zerfällt.

E. Monier (2) ergänzt Seine früheren (3) Angaben über die Darstellung von durchsichtiger und in ihren Eigenschaften mit dem Hydrophan übereinstimmender *Kieselsäure* durch eine genauere Beschreibung des hierbei zu befolgenden Verfahrens.

F. Ullik (4) hat beobachtet, dafs die beim Eingiefsen einer etwas verdünnteren Wasserglaslösung in Chlorwasserstoffsäure nach einiger Zeit entstehende durchsichtige *Kieselsäuregallerte* sich durch wiederholtes Behandeln mit Wasser, ohne im geringsten ihren Zusammenhang zu stören, vollkommen auswaschen läfst. Man erhält so eine ganz reine Kieselsäure in Gestalt einer durchscheinenden gelatinösen Masse von ganz unveränderter Form; sie trocknet an der Luft zu einer durchsichtigen in gröfsere oder kleinere Stücke zerspringenden ganz dem Hyalith ähnlichen Substanz ein, welche annähernd die Zusammensetzung SiO_3H_2 besitzt und im spec. Gewicht mit dem Opal übeinstimmt. Rasch zum Glühen erhitzt zerspringen die Stücke zu einem glänzeuden Sande, bei allmählich gesteigerter

(1) Ber. 1878, 205. — (2) Compt. rend. 86, 1318. — (3) JB. f. 1877, 238. — (4) Ber. 1878, 2124.

Temperatur kann man jedoch gröſsere unversehrte Stücke erhalten, welche glasartig ganz rein und durchsichtig sind und noch einen gewissen Grad von Hygroscopicität besitzen. Das gleich nach dem Glühen bestimmte spec. Gewicht ist 2,323 also das des Tridymits. Die auf diese Weise erhaltene gelatinöse Kieselsäure besitzt in hohem Grade die Eigenschaften einer Membran und dürfte somit, da man es hier mit einer chemisch genau bekannten Substanz zu thun hat, sehr geeignet sein zum Studium der bei der Dialyse waltenden Gesetze.

J. W. Thomas (1) hat gefunden, daſs die Ungenauigkeit in der Bestimmung des *Kohlenoxyds* durch Absorption mittelst einer salzsauren Lösung von Kupferchlorür in der Bereitung der letzteren insbesondere in der Concentration der Säure seinen Grund habe. Er giebt daher eine Vorschrift zur Darstellung einer solchen Lösung, womit man stets gleichbleibende Resultate erzielt. Wird jedoch eine solche Lösung plötzlich mit Kalilauge neutralisirt, so werden etwa 63 Proc. des Kohlenoxyds wieder in Freiheit gesetzt und bleiben unabsorbirt; wird dagegen die Neutralisation langsam herbeigeführt, so werden nur 4 Proc. entwickelt. Um diesen Fehler zu vermeiden übersättigt Er die Säure vorher mit Ammoniak ehe Er sie mit dem Kupferchlorür zusammenbringt. Er constatirt ferner, daſs die Fähigkeit mancher Salze, wie phosphors. Natron oder schwefels. Natron, mit groſser Begierde *Chlorwasserstoff* zu absorbiren, nicht durch den Krystallwassergehalt dieser Salze bedingt sei, sondern darauf beruhe, daſs sich ein saures Salz und Chlornatrium bildet. Auch Ammoniaksulfat absorbirt die Salzsäure sehr leicht, und kann daher eine concentrirte wässerige Lösung dieses Salzes dazu dienen, um in der oben erwähnten sauren Kupferchlorürlösung mit Vortheil und ohne Entwicklung von Kohlenoxyd die überschüssige Salzsäure zu binden.

E. Paternò (2) hat ein neues Verfahren zur Darstellung

(1) Chem. Soc. J. **33**, 72; Chem. News **37**, 6. — (2) Gazz. chim. ital. **5**, 233.

von *Kohlenoxychlorid* angegeben, darin bestehend, daſs man die beiden gemischten Gase Kohlenoxyd und Chlor durch eine etwa 40 cm lange Glasröhre, welche mit Stückchen Thierkohle gefüllt ist, hindurchtreten läſst. Bei Gegenwart von Thierkohle vollzieht sich die Verbindung beider Gase äuſserst rasch und ohne Sonnenlicht nöthig zu haben. Andererseits ist die Verbindung von einer so lebhaften Wärmeentwicklung begleitet, daſs man die mit Thierkohle beschickte Glasröhre von Zeit zu Zeit mit einem feuchten Tuche abkühlen muſs.

F. Jones (1) ist es nach vergeblichen Versuchen, den *Borwasserstoff* durch Einwirkung von Salzsäure auf eine Masse, welche durch Erhitzen einer Mischung von Magnesiumchlorid und Kaliumborfluorid mit Natrium erhalten wurde, darzustellen, gelungen, durch starkes Glühen von Magnesiumfeilen und Borsäure eine graue zerreibliche Masse zu erhalten, welche bei nachheriger Behandlung mit Salzsäure oder Salpetersäure ein farbloses selbstentzündliches mit prachtvollgrüner Flamme brennendes Gas von unangenehmem Geruch liefert, welches unzweifelhaft aus Borwasserstoff besteht.

Nach E. Bechi (2) sind sämmtliche zur Erklärung des Auftretens der *Borsäure* in den toskanischen Maremmen aufgestellten Hypothesen unzureichend. Er verwirft namentlich eine von Ihm früher aufgestellte, die Zersetzung von *Hayesit* (Calciumborat) durch Wasserdampf und eine neuere von Dieulafait (3), eine ähnliche Zersetzung von *Boracit* (Magnesiumborat) betreffend. Nach Seinen Versuchen werden die genannten Borate viel zu rasch zersetzt, so daſs die Soffioni sehr viel reicher an Borsäure sein müſsten, als sie es wirklich sind; auch müſsten ungeheure Lager dieser Mineralien in der Nähe der Soffioni existiren, die aber trotz aller Borversuche nicht aufzufinden sind. Dagegen ist der ophiolithische Serpentin (Gabbro), dessen Kette mit der Längsausdehnung der Soffioni parallel läuft, beständig

(1) Chem. News **38**, 262. — (2) Ber. 1878, 1690 (Corresp.). — (3) JB. f. 1877, 233.

borsäurehaltig. Aufserdem enthält derselbe Schwefelkies, Kalkopyrit und etwa 0,1 Prom. Stickstoff. Wird dieses Gestein mit kohlensäurehaltigem Wasserdampf auf 300° erhitzt und die Dämpfe in Wasser geleitet, so beobachtet man genau dieselben Erscheinungen wie bei den Soffioni. Das Wasser enthält Borsäure und Ammoniaksalze, wird durch Schwefel milchig getrübt, während reichlich Schwefelwasserstoff entweicht.

C. Councler (1) hat gefunden, dafs eine bei Bereitung von flüssigem Borchlorid unter noch nicht näher bekannten Umständen entstehende gelbgrüne Flüssigkeit aus *Boroxychlorid* $BoOCl_3$ besteht. Beim Erhitzen zerfällt dasselbe in Bortrichlorid, Chlor und Borsäureanhydrid entsprechend der Gleichung :

$$3\,BoOCl_3 = BCl_3 + B_2O_3 + 3\,Cl_2.$$

Mit Wasser zersetzt es sich nur langsam in Borsäure, Salzsäure und Chlor. Da die hohe Temperatur der Entstehung gegen die Formel $Bo{\begin{smallmatrix} /OCl \\ -Cl \\ \backslash Cl \end{smallmatrix}}$ spricht, so ist es wahrscheinlicher, dafs es dem Phosphoroxychlorid analog zusammengesetzt ist und dafs das Bor die Rolle eines fünfwerthigen Elementes zu spielen vermag.

Fr. Landolph (2) hat bei Seinen Untersuchungen über die Einwirkung des Fluorbors auf Anethol (s. d. org. Thl. dieses Berichtes) den *Borfluorwasserstoff* $BoFl_3 . 3\,HFl$ isolirt. Er ist frisch bereitet eine farblose Flüssigkeit, welche gegen 130° ohne jedoch einen constanten Siedepunkt zu zeigen, siedet, und sich an feuchter Luft aufserordentlich rasch in Borsäure und Fluorwasserstoffsäure zerlegt.

(1) Ber. 1878, 1108; J. pr. Chem. [2] **18**, 371. — (2) Compt. rend. **86**, 603.

Metalle.

A. Descamps (1) hat durch Reduction der Arseniate mit Cyankalium oder durch direkte Einwirkung des Arsens auf das Metall eine Reihe von *Metallarsenüren* dargestellt. *Silberarsenür* AgAs, durch Reduction des Arseniats bei möglichst niederer Temperatur dargestellt, ist eine weiſse sehr harte und spröde Metalllegirung vom spec. Gew. 8,51, bei höherer Temperatur umgeschmolzen verliert es Arsen und geht in eine Verbindung Ag_3As von der Dichte 9,01 über. Ein *Goldarsenür* Au_2As durch Reduction von Goldchlorid mit metallischem Arsen erhalten ist ein tief rothes Pulver, welches mit metallischem Arsen unter Cyankalium umgeschmolzen in Au_4As_3 einen gelben Metallkuchen vom spec. Gewicht 16,2 übergeht. *Kupferarsenür* Cu_3As_2 wird als bläulich graue, krystallinische sehr spröde Metallmasse vom spec. Gewicht 6,94 bei der Reduction des Arseniats mit Cyankalium erhalten. Durch Einwirkung von metallischem Arsen auf eine wässerige Lösung eines Kupfersalzes entsteht ein schwärzlicher Niederschlag, welcher durch vorsichtiges Schmelzen unter Borax ein krystallinisches Arsenür Cu_2As von dem spec. Gewicht 7,76 giebt. Beim directen Zusammenschmelzen von Arsen mit Kupfer konnte Er eine Verbindung Cu_3As vom spec. Gew. 7,81 erhalten, welche beim längeren Schmelzen in eine weiſse stahlgraue Masse Cu_6As überging. Ein *Bleiarsenür* PbAs erhält man bei der Reduction von arsens. Blei mittelst Cyankalium als glänzenden Regulus von 9,55 spec. Gewicht. Ein anderes von der Zusammensetzung Pb_3As_4 und dem spec. Gewicht 9,65 entsteht, wenn man Arsendämpfe im Wasserstoffstrom über erhitztes Blei streichen läſst, oder besser, wenn man Blei und Arsen unter Borax bei möglichst niederer Temperatur zusammenschmilzt. Beim stärkeren Erhitzen verliert es Arsen und geht in ein Arsenür Pb_4As_3 vom spec. Gewicht 9,76 und bei noch särkerem Erhitzen in das Arsenür Pb_2As über. Ein *Nickelarsenür* Ni_3As_2 bildet sich bei der Reduction des arsens. Nickels mit Cyan-

(1) Compt. rend. **86**, 1022 und 1065.

kalium als glänzender krystallisirter Metallkuchen vom spec. Gewicht 7,71; unter Borsäure umgeschmolzen oder bei der Reduction von Nickeloxyd mittelst Cyankalium bei gleichzeitig verhandenem metallischem Arsen im Ueberschufs wird eine Metallmasse von der Zusammensetzung Ni_3As erhalten. *Cadmiumarsenür* Cd_3As in ähnlicher Weise durch Reduction des Arseniats mit Cyankalium erhalten stellt eine weifse schwach röthliche Metalllegirung vom spec. Gew. 6,26 dar. *Zinkarsenür* Zn_3As_2 wird beim Leiten von Arsendampf im Wasserstoffstrom über, jedoch nicht bis zum Schmelzen erhitztes Zink in octaëdrischen glänzenden Krystallen oder an den heifseren Theilen der Röhre in seideartigen büschelförmig vereinigten Nädelchen erhalten. Ein Zusammenschmelzen von Zink mit Arsen unter Borax giebt wegen der Flüchtigkeit nur schlechte Resultate. *Eisenarsenür.* Durch Reduction des Arseniats mit Cyankalium entsteht FeAs, beim Zusammenschmelzen von Arsen und Eisenfeilen Fe_3As_2, welches beim stärkeren Erhitzen in compacteres stahlfarbenes sehr sprödes Fe_2As übergeht. *Wismutharsenür* Bi_3As_4 spec. Gewicht 8,45 entsteht beim Zusammenschmelzen von Arsen und Wismuth unter Borsäure, *Zinnarsenür* Sn_2As_3, spec. Gew. 6,56, spröde, krystallinisch und *Antimonarsenür* Sb_2As, spec. Gewicht 6,46, krystallinisch, werden in der gleichen Weise erhalten.

C. R. A. Wright und A. P. Luff (1) haben Ihre (2) Untersuchungen über „einige Punkte in chemischer Dynamik" ausführlicher mitzutheilen begonnen. Von der wahrscheinlichen Annahme ausgehend, dafs die Temperatur, bei welchem ein Körper A auf eine Verbindung BC in dem Sinne $A + BC = AB + C$ einzuwirken beginnt, als eine durch einen für jede Substanz constanten Zahlenwerth ausdrückbare Function folgender Factoren — 1) der physikalischen Beschaffenheit der Körper, 2) der bei der Reaction auftretenden Wärmewirkungen, 3) der chemischen Zusammensetzung der Körper — betrachtet

(1) Chem. Soc. J. **33**, 1. — (2) JB. f. 1877, 91.

werden könne, haben Sie die Temperaturen bestimmt, bei welchen die reducirende Einwirkung des Kohlenoxyds, Wasserstoffs und gewöhnlichen Kohlenstoffs auf gewisse *Metalloxyde* zuerst bemerkbar wird. Ihre zunächst für *Kupferoxyd* und *Kupferoxydul* erhaltenen Resultate sind in folgender Tabelle zusammengestellt :

Reducirendes Agens	CuO			Cu_2O
	gefälltes	aus $Cu(NO_3)_2$	durch Rösten des Metalls	
Kohlenoxyd	60°	125°	146°	110°
Wasserstoff	85	175	172	155
Kohle aus Zucker ...	390	430	440	380
Kohle aus Kohlenoxyd (durch Einwirkung auf die niederen Oxyde des Eisens erhalten)	350	390	430	345

Danach ergeben sich folgende Schlufsfolgerungen. I. Die Temperatur bei der die Wirkung eines reducirenden Körpers auf ein Metalloxyd zuerst eintritt ist abhängig von dem physikalischen Zustand des Metalloxyds und bei Anwendung von Kohle auch von dem Zustand der letzteren. Die Wirkung des Kohlenoxyds auf *gefälltes* Kupferoxyd beginnt schon unter 100°, Wird es bei dieser Temperatur im Kohlenoxydstrom erhitzt so wird ein von Oxyd beinahe vollkommen freies Kupfer erhalten, welches phyrophorische Eigenschaften besitzt. II. Unter sonst gleichen Verhältnissen beginnt die Wirkung des Kohlenoxyds früher als die des Wasserstoffs und diese wieder früher als die der Kohle. III. Bei der Reduction von Kupferoxydul ist die Anfangstemperatur der Einwirkung nahezu dieselbe wie für Kupferoxyd, was durch die Thatsache sich erklärt, dafs die bei der Reduction von Kupferoxyd auftretende Wärmeentwicklung auf dieselbe Menge abgegebenen Sauerstoffs berechnet, nahezu dieselbe ist, wie bei der Reduction von Kupferoxydul. Ueberhaupt kann als allgemeine Regel gelten, dafs die Temperaturen der Initialwirkungen um so kleiner ist, je gröfser (algebraisch

genommen) die bei der Reduction stattfindende Wärmeentwicklung ist. Bei einer späteren (1) Untersuchung, welche sich auch auf andere Metalloxyde erstreckt, finden Sie die hier aufgestellten Regeln im Allgemeinen bestätigt. Leitet man ein Gemenge von Kohlenoxyd und Kohlensäure über reines Eisenoxyd bei Rothgluthhitze, so wird ein Oxyd von nahe der Formel FeO gebildet; die nach 8 stündigem Darüberleiten entstehende Verbindung $Fe_{16}O_{17}$ wird auch nach weiterer 8 stündiger Fortdauer der Operation nicht mehr verändert. Wird dieses Oxyd mit reinem Eisenoxyd sowie mit bei Walzwerken abfallendem und gereinigtem Eisenoxyduloxyd der Einwirkung der drei Reductionsmittel ausgesetzt, so ergeben sich folgende Temperaturen für die beginnende Einwirkung :

Reductionsmittel	Fe_2O_3 durch Calciniren von $FeSO_4$	Fe_2O_3 durch Glühen von $Fe_2O_6H_6$	Fe_3O_4	$Fe_{16}O_{17}$
Kohlenoxyd	202°	220°	200°	275°
Wasserstoff	260	245	290	305
Kohle	430	430	450	450

Somit ähnliche Verhältnisse wie beim Kupferoxyd und -oxydul. Die Bildungswärme verschiedener Eisenoxyde ist daher wahrscheinlich für constante Mengen von Sauerstoff nahezu dieselbe, was auch von J. Thomsen für Eisenoxydul- und Eisenoxydhydrat auf anderem Wege festgestellt ist. Die Entwicklung von Sauerstoff beim Erhitzen von Manganhyperoxyd führt darauf, die Bildungswärme dieses Oxyds beträchtlich geringer anzunehmen, als die der niederen Oxyde. J. Thomsen findet auch für MnO, H_2O und MnO_2, H_2O die Bildungswärmen 94770 und 58140 auf je 16 Gewichtstheile Sauerstoff berechnet. In Uebereinstimmung mit diesen thermischen Resultaten beginnt bei dem Manganhyperoxyd die Einwirkung des Reductionsmittels beträchtlich früher als bei den niederen *Oxyden des Mangans* :

(1) Chem. Soc. J. **33**, 504; Chem. News **38**, 238.

Reductionsmittel	hauptsächlich MnO_2		Mn_5O_7 amorph	Mn_3O_4 amorph	MnO amorph
	Mn_7O_{13} amorph	$Mn_{15}O_{28}$ krystallinisch			
Kohlenoxyd	unter 15°	87°	97°	240°	bei 600° noch keine Einwirkung
Wasserstoff	145°	190	240	255	ebenso
Kohle	260	390	410	430	ebenso
Erste Entwickl. von Sauerstoff	260	390	nahezu Weifsgluth	noch nicht bei Weifsgluth	ebenso

Nahezu ähnliche Resultate wurden mit den verschiedenen *Oxyden* des *Bleies, Kobalts* und *Nickels* erhalten.

Reductionsmittel	Blei			Kobalt		Nickel	
	PbO	Mennige	PbO_2	CoO	$Co_{12}O_{19}$	NiO	Ni_9O_{11}
Kohlenoxyd	160 bis 185°	200°	80°	155°	unterhalb — 11°	120°	30°
Wasserstoff	190 „ 195	230	140	165	110	220	65
Kohle	415°	330	260	450	260	450	145
Erste Sauerstoffentwicklung	—	oberhalb 360	260	—	260	—	145

Sie finden ferner, dafs die Bildung eines Carbonats bei der Einwirkung von Kohlenoxyd auf ein Metallhyperoxyd nicht auf einer directen Verbindung der beiden Bestandtheile beruht, sondern dafs z. B. bei der Bildung von Bleicarbonat aus Bleihyperoxyd und Kohlenoxyd die Reaction in folgenden zwei Stadien verläuft :

I. $PbO_2 + CO = PbO + CO_2$ und
II. $PbO + CO_2 = PbCO_3$.

J. S. Johnson (1) hat im Anschlufs an das früher von Ihm (2) erhaltene Kaliumtrijodid und zur Entscheidung der Frage,

(1) Chem. Soc. J. **33**, 183; Chem. News **37**, 110. — (2) JB. f. 1877, 241.

ob demselben die Formel KJ_3 oder ein Multiplum derselben zukomme, *Polyjodide* dargestellt, in welchen gleichzeitig zwei verschiedene Metalle enthalten waren. Wird eine Lösung von Jodsilber und Jodkalium im Verhältniſs von 1 Mol. AgJ auf 1 Mol. KJ mit Jod versetzt, so scheidet sich lange bevor die Verbindung $AgKJ_6$ erreicht ist, Jodsilber aus, das blos auf Zusatz neuer Mengen von Jodkalium wieder in Lösung gebracht werden kann. Erst wenn die Jodide des Silbers und Kaliums und freies Jod in einem Verhältniſs AgK_3J_{12} zusammengebracht werden, findet eine klare Lösung statt, aus welcher sich beim Verdunsten zuerst Krystalle von Kaliumsilberjodid, dann solche von Kaliumtrijodid und endlich Krystalle eines Kaliumsilberpolyjodids von der Zusammensetzung AgK_3J_{12}, $KJ + 5 H_2O$ ausscheiden. Die Krystalle sind meistens schwarz und von eigenthümlichem Glanz, sie sind sehr zerflieſslich, verwittern aber trotzdem über Schwefelsäure. Bei Versuchen ein entsprechendes Kaliumthalliumpolyjodid TlK_3J_{12} zu erhalten, erhielt Er immer nur ein schon von Wilm (1) entdecktes Polyjodid, welches Er, wie der Entdecker, $KTlJ_4$ und nicht wie Rammelsberg (2) $K_3Tl_2J_9 + 3 H_2O$ zusammengesetzt fand, nur glaubt Er, daſs das Salz noch 2 Mol. H_2O enthalte. Er hat ferner den beim Fällen einer jodhaltigen Jodkaliumlösung mit essigs. Blei entstehenden Niederschlag (3) genauer untersucht und für denselben eine ziemlich complicirte Formel $Pb_8C_{36}H_{54}O_{28}K_6J_{17}$ (?) aufgefunden.

J. Thomson (4) bestätigt, daſs im Gegensatz zu der gewöhnlichen Annahme, beim Erhitzen einer bei 30° gesättigten Lösung von *krystallisirtem schwefels. Natron* scheide sich wasserfreies Salz aus, hierbei ein Salz entsteht, das noch 1 Mol. Wasser enthält. Die Existenz dieses Salzes erklärt sich aus der von Coppet (5) beobachteten Thatsache, daſs das wasserfreie Salz eine Temperaturerhöhung hervorbringt, die selbst den Siedepunkt des Wassers übersteigen kann. Auch die thermische Analyse zeigt,

(1) JB. f. 1864, 251. — (2) JB. f. 1870, 356. — (3) Piffard, JB. f. 1861, 140; Dossios und Weith, JB. f. 1869, 220. — (4) Ber. 1878, 2042. — (5) JB. f. 1874, 42.

dafs das erste Wassermolekül mit bedeutend gröfserer Wärmetönung (2360 cal.) aufgenommen wird als die folgenden 9 Mol., bei deren Aufnahme die Wärmetönung für das einzelne nur 1873 cal. beträgt. Beim Erhitzen des *krystallisirten kohlens. Natrons* scheidet sich gleichfalls ein wasserärmeres Salz ab, welches noch 2 Mol. H_2O und nicht wie gewöhnlich angenommen wird nur 1 Mol. H_2O enthält, das aber an trockener Luft sehr leicht noch 1 Mol. H_2O verliert. Die thermische Untersuchung zeigt, dafs das erste mit einer Wärmeentwicklung von 3382 cal., das zweite mit 2234 cal., das dritte und vierte jedes mit 2109 cal. aufgenommen wird. Die Wassermoleküle sind danach nicht gleich stark gebunden.

R. Godeffroy (1) hat zur Vervollständigung Seiner früheren Untersuchungen (2) über Cäsium- und Rubidiumverbindungen einige neue Doppelsalze dieser Metalle dargestellt. *Cäsium-Palladiumchlorür* $PdCl_2, 2\,CsCl$ krystallisirt aus der wässerigen Lösung in büschelförmig gruppirten Nadeln von dunkelrothbrauner Farbe und schönem Glanz. *Cäsium-Manganchlorür* $2\,(MnCl_2, 2\,CsCl) + 5\,H_2O$. Aufser dem krystallinischen Niederschlag der wasserfreien Verbindung, welcher beim Vermischen der salzsauren Lösungen von Manganchlorür und Cäsiumchlorid entsteht, wird noch beim freiwilligen Verdunsten der über dem Niederschlag befindlichen Flüssigkeit ein Salz in kleinen monoklinen Prismen von röthlicher Farbe und obiger Zusammensetzung erhalten. Wird das Salz in Wasser gelöst, so krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten ein Salz $MnCl_2, 2\,CsCl_2 + 3\,H_2O$ in grofsen blafsrothen Krystallen heraus. *Rubidium-Manganchlorür* $MnCl_2, 2\,RbCl + 3\,H_2O$ bildet sich beim langsamen Verdunsten der wässerigen Lösungen von Manganchlorür und Rubidiumchlorid in grofsen blafsrothen in Wasser leicht, in Alkohol unlöslichen Krystallen. Aus seiner concentrirten Lösung wird es durch starke Salzsäure wasserfrei als krystallinisches Pulver gefällt. *Rubidium-Cadmiumchlorid* $CdCl_2, 2\,RbCl$ wird beim Eindampfen

(1) Arch. Pharm. [3] 12, 47. — (2) JB. f. 1876, 227.

der salzsauren Lösungen von Cadmiumchlorid und Rubidiumchlorid als krystallinische Ausscheidung erhalten. Ist jedoch Cadmiumchlorid im Ueberschuſs vorhanden, so krystallisirt ein anderes Doppelsalz in langen seideglänzenden harten Nadeln von der Formel 6 ($CdCl_2$, RbCl) + 3 H_2O, aus deren Mutterlauge beim Eindampfen zur Trockene und nachherigem Auflösen in Wasser groſse wohl ausgebildete Prismen eines Salzes 4 ($CdCl_2$, RbCl) + H_2O zu erhalten sind. *Rubidium-Quecksilberchlorid* $HgCl_2$, 2RbCl. Beim Vermischen der neutralen Lösungen beider Salze und Eindampfen erhält man kleine nadelförmige Krystalle des wasserfreien Salzes; wird es in Wasser gelöst und freiwillig verdunstet, so scheiden sich groſse farblose Prismen des Salzes $HgCl_2$, 2 RbCl + 2 H_2O aus; beim Eindampfen der gemischten wässerigen Lösungen gleicher Gewichtstheile Quecksilberchlorid und Rubidiumchlorid bildet sich ein dichter krystallinischer Brei von seideglänzenden Nadeln eines Doppelsalzes $(HgCl_2)_2$, RbCl. Dasselbe verliert beim Erhitzen auf 50° einen Theil des Quecksilberchlorids und verwandelt sich nach und nach in ein Salz $HgCl_2$, RbCl. *Rubidium-Goldchlorid* $AuCl_3$, RbCl entsteht beim Vermischen der nicht zu verdünnten Lösungen als goldgelber Niederschlag, der in Wasser gelöst beim Verdunsten lange goldgelbe prismatische salpeterähnliche Krystalle liefert. Beim Erhitzen gehen sie zuerst in röthlich braunes Rubidium-Goldchlorür über; bei Glühen werden sie leicht vollständig in Rubidiumchlorid und Gold zersetzt. *Cäsium-Goldchlorid* $AuCl_3$, CsCl krystallisirt in kleinen röthlich gelben nadelförmigen Krystallen, welche in Wasser, Alkohol und Aether schwieriger löslich sind als das Rubidiumsalz.

G. Brügelmann (1) hat noch weitere Angaben über die Darstellung und das krystallographische Verhalten von *Kalk, Strontian und Baryt* im krystallisirten Zustande (2) gemacht. Die Darstellung gröſserer Krystalle gelingt nur, wenn zwischen 15 bis 20 g betragende Mengen der salpeters. Salze angewandt

(1) Ann. phys. [2] 4, 277. — (2) JB. f. 1877, 243.

werden. Auch isomorphe Mischungen in gut ausgebildeten, allerdings mikroskopischen Krystallen lassen sich auf diese Weise erhalten. Die Spaltbarkeit ist mit den Würfelflächen parallel; die Durchsichtigkeit ist bei gut ausgebildeten Exemplaren eine vollkommene. Treten dagegen Störungen bei der Bildung ein, so entstehen einerseits charakteristische Wachsthumserscheinungen andererseits Unebenheiten der Oberfläche, welche die Durchsichtigkeit beeinträchtigen. Das spec. Gewicht der krystallisirten Oxyde wurde gefunden: CaO = 3,251; SrO = 4,750; BaO = 5,722, daraus berechnet sich das spec. Volumen CaO = 17,225; SrO = 21,789; BaO = 26,739. Es ist bemerkenswerth, daſs die von Kopp aufgefundene Thatsache, wonach Verbindungen, welche bei ähnlicher atomistischer Zusammensetzung gleiche Krystallform besitzen, im Allgemeinen sehr nahe dasselbe spec. Volumen haben, gerade hier trotz analoger Zusammensetzung und ähnlichen Eigenschaften keine Geltung hat, obgleich dennoch eine Regelmäſsigkeit darin besteht, daſs die für den Strontian gefundene Zahl, das arithmetische Mittel aus den für Kalk und Baryt gefundenen Werthen ist.

R. Faſsbender (1) theilt weitere Beobachtungen über *Doppelsalze des Calciumsulfats mit anderen Salzen* mit. Das früher (2) erwähnte Doppelsalz $CaSO_4$, K_2SO_4, 2 KCl + H_2O existirt nicht, sondern es ist Calcium-Kaliumsulfat, dem mit groſser Hartnäckigkeit Chlorkalium anhängt. Auſser dem früher erwähnten Doppelsalze $CaSO_4$, $(NH_4)_2$ SO_4 + H_2O wird beim Eintragen von Kaliumsulfat in eine mit Gyps gesättigte Ammoniumsulfatlösung, oder bei der Digestion des Calcium-Kaliumsulfats mit concentrirter Ammoniumsulfatlösung, oder endlich bei der Digestion von Gyps mit Lösungen von schwefels. Kali und Ammoniak ein Doppelsalz $CaSO_4$, (KNH_4) SO_4 + H_2O erhalten. Analoge Natriumsalze scheinen nicht zu existiren, wenigstens waren alle Bemühungen sie zu erhalten vergebens (3); auch

(1) Ber. 1878, 1968. — (2) JB. f. 1876, 231. — (3) Vgl. Ditte, JB. f. 1877, 246.

werden die erwähnten Doppelsalze durch gesättigte Lösungen von Natriumsulfat oder anderer Natriumsalze unter Abscheidung von krystallisirtem Gyps zersetzt. Wird in einer mit Gyps gesättigten Salzlösung durch Eintragen oder Lösen eines anderen Salzes die Löslichkeit des Calciumsulfats verringert, so wird bei gewöhnlicher Temperatur stets Gyps gefällt, werden jedoch kochende Salzlösungen in derselben Weise behandelt, so wird Anhydrit gefällt. Am schönsten gelingt dieser Versuch mit einer mit Kochsalz und Gyps gesättigten Lösung und mit Magnesiumsulfat.

J. H. S. Aumann (1) hat die Versuche von Mallet (2) über die theilweise Reduction der alkalischen Erden durch Aluminium auch auf die *Magnesia* ausgedehnt. Im Kohlentiegel wurde ein Stückchen Aluminiummetall in Magnesia eingebettet, der mit einer Kohlenplatte verschlossene Tiegel in einen gröſseren Graphittiegel gesetzt, die Zwischenräume mit Kohlenpulver ausgefüllt und auf die höchste mittelst eines Windofens zu erreichende Temperatur erhitzt. Beim Oeffnen zeigte sich die Magnesia compacter und härter geworden, konnte übrigens leicht von dem unveränderten Aluminium getrennt werden. An verschiedenen Stellen der Masse wurden durchscheinende Flecken wahrgenommen, welche schon unter schwacher Vergröſserung aus kleinen Kryställchen bestehend sich erwiesen. Beim Lösen in Salzsäure blieben dieselben als mikroskopische farblose transparente Kryställchen von zweierlei Form zurück. Die einen waren dünne hexagonale Schüppchen und bestanden aus reiner Thonerde, die anderen reguläre Octaëder hatten die Zusammensetzung des *Spinells*. Der Gesammtgehalt an Magnesia ergab sich etwas geringer nach dem Glühen als vorher und zeigte, daſs ein kleiner Theil der Magnesia durch das Aluminium zu Magnesium reducirt wurde, welches sich bei der hohen Temperatur verflüchtigt hatte.

(1) Chem. News **38**, 108. — (2) JB. f. 1877, 251; f. 1876, 238.

J. W. Mallet (1) hat die Bildung von *Stickstoff-Magnesium* beim Verbrennen von Magnesium bei ungenügendem Luftzutritt wahrgenommen. Wenn man brennendes Magnesiumband in einen Porzellantiegel hält, oder noch besser Magnesiumfeile darin bis zur Entzündung erhitzt, so erhält man eine grünlich gelbe Masse, welche auf Zusatz von Wasser oder Alkalien reichlich Ammoniak entwickelt. Nach Ihm lassen sich auf diese Weise von 100 Thl. Magnesium etwa 25 bis 27 Thl. in Nitrid Mg_3N_2 verwandeln.

Pichard (2) theilt als Resultat einer Untersuchung über die *Alkalinität der Magnesiumcarbonate oder Silikate* folgendes mit: Die künstlichen oder natürlichen freien gemischten oder verbundenen Magnesiumcarbonate besitzen eine alkalische Reaction für Lakmuspapier. Es genügt ein Tausendstel Carbonat, um dem Gemenge oder der Verbindung jene Eigenschaft zu ertheilen. 2) Die natürlichen Magnesia enthaltenden Silikate besitzen eine alkalische Reaction, die schon bei wenigen Tausendstel zum Vorschein kommt. 3) Die natürlichen Silikate der Thonerde, des Kaliums, Natriums, Calciums isolirt oder verbunden sind dagegen vollkommen neutral.

L. F. Nilson u. O. Pettersson (3) haben eine ausführliche Abhandlung über Darstellung und Valenz des *Berylliums* veröffentlicht. Die zur Darstellung des Metalls verwendete Beryllerde stammte aus ausländischen Smaragden, welche durch Schmelzen mit Kaliumcarbonat aufgeschlossen wurden. Das aufgeschlossene Material wurde dann mit Salzsäure behandelt, die Kieselsäure auf dem gewöhnlichen Wege entfernt, die Thonerde zum gröfsten Theil als Alaun abgeschieden und danach mit Ammoniumcarbonat gefällt, die Beryllerde in einem geeigneten Ueberschufs desselben gelöst und sodann durch Kochen in einer grofsen Platinschale abgeschieden. Diese Operation wurde mehrmals wiederholt und dann aus der nur noch

(1) Chem. News **38**, 39. — (2) Compt. rend. **87**, 797. — (3) Ann. Phys. [2] **4**, 554; Ann. chim. phys. [5] **14**, 426.

Spuren von Kalk enthaltenden Beryllerde durch Glühen mit Kohlenstoff im Chlorstrom Chlorberyllium dargestellt. Versuche aus demselben das Metall durch Elektrolyse abzuscheiden, scheiterten daran, dafs das geschmolzene Chlorid selbst für einen starken Strom undurchdringlich ist; dagegen gelang die Reduction des Chlorids durch metallisches Natrium vollkommen, wenn dieselbe in einem starkwandigen hohlen eisernen Cylinder, der mit einer Schraube luftdicht verschlossen werden konnte, ausgeführt wurde. Wird der Cylinder im Windofen nur bis zur Rothgluth erhitzt, so ist die Reduction eine vollkommene, ohne dafs das Eisen angegriffen wird; das metallische Beryllium hat sich hauptsächlich in dem oberen Theil des Kochsalzes als ein Gewebe von meistens mikroskopischen Krystallen angesammelt. Wird jedoch der Cylinder anhaltend bis zum Weifsglühen erhitzt, so findet man die Wände desselben angegriffen und im unteren Theile der Schmelze eine schwere krystallinische Legirung von Beryllium mit Eisen. Das metallische Beryllium ist ein graues oder weifslich graues Metall von der Farbe des Stahls oder des Zinns; es ist immer krystallisirt und kommt entweder in kleinen dünnen Flittern oder Dendriten, manchmal sogar in deutlich erkennbaren prismatischen Krystallen oder bisweilen zu kleinen Kugeln geschmolzen vor. Das spec. Gewicht ist bei 9° = 1,9101, es ist sehr hart und spröde, der Schmelzpunkt liegt sehr hoch; es erleidet an der Luft keine Veränderung, auch im Sauerstoff oder Schwefeldampf erhitzt, wird es bei Rothgluth noch nicht angegriffen. In der Oxydationsflamme des Bunsen'schen Brenners überzieht es sich mit Oxyd und geht allmählich vollkommen in Beryllerde über. Wasser wird weder bei gewöhnlicher noch höherer Temperatur davon zerlegt, verdünnte Säuren werden jedoch unter stürmischer Wasserstoffentwicklung zersetzt. Im Chlorstrom erhitzt bildete sich unter lebhaftem Erglühen Chlorberyllium, eine kleine Menge von Eisenchlorid und ein unveränderlicher aus Beryllerde bestehender Rückstand, was beweist, dafs das angewandte Metall mit etwas Eisen (2,08 Proc.) und einer nicht unbeträchtlichen Quantität Beryllerde (9,99 Proc.) verunreinigt war. Aufser diesen und

einer kleinen Menge Kieselsäure (0,99 Proc.) enthielt das Metall keine Verunreinigungen. Zieht man diese Verunreinigungen in Rechnung, so berechnet sich danach das spec. Gewicht des reinen Berylliums = 1,64. Die spec. Wärme desselben (s. den physikalischen Theil S. 70) wurde im Mittel von vier Bestimmungen und unter Berücksichtigung der Verunreinigungen = 0,4084 gefunden. Aus dieser spec. Wärmebestimmung, welche nur mit dem anderthalbfachen des gewöhnlich dem Beryllium beigelegten Atomgewichts eine dem Dulong-Petit'schen Gesetz entsprechende Atomwärme (5, 64) liefert; aus der durch diese Annahme sich ergebenden Uebereinstimmung der Molekularvolumina von Thonerde (25,75) und Beryllerde (25,20); aus der mit der der Thonerde (20.3) ziemlich übereinstimmend gefundenen Molekularwärme der Beryllerde (18,68); aus dem Atomvolumen des Berylliummetalls (8,41), welches mit dem des Eisens (7,20), Chroms (7,20), Aluminiums (10,32) nur unter dieser Annahme übereinstimmt, unter Annahme des bisherigen Atomgewichts dagegen ein Atomenvolumen (5,73) ergeben würde, das mit Ausnahme von Bor und Kohlenstoff geringer als das Volumen irgend eines Elements wäre — ziehen Sie den Schlufs, dafs dem Beryllium das Atomgewicht 13,8 beizulegen sei. Sie betrachten das Beryllium als ein vermittelndes Glied zwischen den Metallen der Aluminiumgruppe und den seltenen Gadolinit- und Ceritmetallen. Wie den Oxyden dieser seltenen Erdmetalle die Formel Me_2O_3 beigelegt werden mufs, obgleich dieselben ausgeprägte basische Eigenschaften besitzen, so dafs sie Kohlensäure aufnehmen und selbst Dicarbonate bilden können, so dürfen auch jetzt die basischen Eigenschaften der Beryllerde nicht mehr zu Gunsten der Formel BeO angeführt werden. Auch die Unfähigkeit der Beryllerde einen Alaun zu bilden, findet ein vollkommenes Seitenstück bei diesen seltenen Erden, deren alkalische Doppelsulfate nach der Formel $3 K_2SO_4$, $Me_2(SO_4)_3$ zusammengesetzt sind, mit denen das Berylliumdoppelsulfat unter Zugrundelegung des neuen Atomgewichts gleichfalls übereinstimmt, nämlich

$(K_2SO_4)_3$, $Be_2(SO_4)_3 + 6 H_2O$. Auch die krystallisirten Chlorverbindungen

$Be_2Cl_6 + 12 H_2O$	$Er_2Cl_6 + 12 H_2O$
$Al_2Cl_6 + 12 H_2O$	$Y_2Cl_6 + 12 H_2O$
$Fe_2Cl_6 + 12 H_2O$	$La_2Cl_6 + 12 H_2O$
$Cr_2Cl_6 + 12 H_2O$	$Di_2Cl_6 + 12 H_2O$,

sowie die Zusammensetzung der Platonitrite und Platojodonitrite der selenigs. Salze u. s. w. weisen der Beryllerde ihren Platz neben denen der andern Sesquioxyde an. Sie erinnern ferner noch an die übereinstimmende Krystallform der Thonerde und Beryllerde, an die Flüchtigkeit des Chorids, an die Dissociation des Chlorids in wässeriger Lösung, an die grofse Neigung basische Salze zu bilden, an die Eigenschaft der Beryllerde nach dem Glühen in Säuren unauflöslich zu sein, endlich an die übereinstimmende Zusammensetzung der Doppelfluoride von Beryllium und Aluminium

$$NaFl, Be_2Fl_6;\ NaFl, Al_2Fl_6 \text{ und } KFl, Be_2Fl_6;\ KFl, Al_2Fl_6$$

lauter Verhältnisse, welche Ihrer Ansicht nach die Gründe, die man etwa aus dem periodischen Gesetz von Mendelejeff und L. Meyer (1) für die Bivalenz des Berylliums geltend machen wollte, an Zahl und Beweiskraft bedeutend überwiegen.

A. Henze (2) erklärt die eigenthümliche Oxydation des metallischen *Aluminiums* (3), wenn es mit Quecksilber oder dessen Salzen zusammengerieben wird, dadurch, dafs das elektropositive Aluminium mit dem elektronegativen Quecksilber ein galvanisches Element bildet, welches die auf dem Metall condensirten Wasserdämpfe zersetzt, in Folge dessen das Aluminium oxydirt wird. Dafür spricht der Umstand, dafs man mit trockenem Aluminium und Quecksilber diese Oxydation nicht hervorrufen kann, sowie die Thatsache, dafs man diese Oxydation auch mit anderen elektronegativen Metallen hervorrufen kann. Legt man Aluminium auf angefeuchtetes Platin und drückt es ein wenig, so erhält man dieselben federartigen Gebilde von Aluminium-

(1) JB. f. 1870, 9; f. 1871, 5. — (2) Dingl. pol. J. 227, 277. — (3) JB. f. 1874, 263.

oxyd; ebenso gelingt der Versuch mit Silber, Zinn und vielleicht auch mit gut leitender Gaskohle.

C. Jehn (1) hat in Uebereinstimmung mit Casamajor (2) beobachtet, dafs wenn *Aluminium* amalgamirt wird, es aufserordentlich leicht oxydirt wird. Sowie das mit Quecksilber und angesäuertem Wasser behandelte Metall trocken geworden ist, wachsen weifsliche Wülste von Thonerde heraus, zwischen denen sich winzige Quecksilberkügelchen wahrnehmen lassen. Dasselbe ist der Fall, wenn Aluminium mit Quecksilber oder Quecksilberchlorid gerieben wurde. Eine erwähnenswerthe Erwärmung oder gar ein Heifs- und Kochendwerden nach Casamajor hat Er dagegen nicht beobachtet.

A. Cossa (3) hat wie früher Horner (4) in verschiedenen Pyromorphiten nun auch in Apatiten, Scheeliten, Osteolithen, in Coprolithen und im Staffelit von Nassau *Didym* und *Cer* sowie *Lanthan* nicht nur spectralanalytisch nachgewiesen, sondern auch in der Form von Oxalaten abgeschieden. Auch im Marmor und in den Knochen wurden von Ihm Ceritmetalle gefunden, so dafs es scheint, dafs dieselben in der Natur sehr verbreitet sind.

H. G. Greenish (5) hat Angaben über Darstellung und Verunreinigungen des *Ceriumoxalats*, das in die britische Pharmacopoe eingeführt ist, gemacht.

F. Frerichs und F. Smith (6) haben eine ausführliche Abhandlung über *Didym-* und *Lanthanverbindungen* veröffentlicht. Nach einer wesentlich polemischen Einleitung, worin Sie sich gegen die Unzulässigkeit des Clève'schen (7) Verfahrens, aus mehreren von Demselben untersuchten Doppelsalzen des Lanthans und Didyms die Dreiwerthigkeit dieser Elemente abzuleiten, aussprechen, beschreiben Sie zunächst die von Ihnen befolgte Methode zur Abscheidung und Trennung des Lanthans und Didyms. Gepulverter Cerit wurde in bekannter Weise mit

(1) Ber. 1878, 860; Arch. Pharm. [3] **12**, 126. — (2) JB. f. 1876, 281. — (3) Ber. 1878, 1837 (Corresp.); Compt. rend. **87**, 377. — (4) JB. f. 1872, 241. — (5) Pharm. J. Trans. [3] **7**, 909. — (6) Ann. Chem. **191**, 331. — (7) JB. f. 1874, 257 u. ff.

Schwefelsäure aufgeschlossen und die Lösung mit Oxalsäure gefällt. Das nach dem Glühen unter wiederholtem Anfeuchten mit Salpetersäure erhaltene Gemenge von Didymoxyd, Lanthanoxyd und Ceroxyd wurde mit einer grofsen Menge Wasser (auf 500 g Oxyd etwa 5 l Wasser) mehrere Tage gekocht, und während dieser Zeit eine sehr verdünnte Salpetersäure langsam eingetröpfelt, wodurch die Oxyde des Didyms und Lanthans sich lösten, das Ceroxyd dagegen sich nicht veränderte. Die Lösung wurde mit Schwefelsäure versetzt, abgedampft und nach Behandeln mit Schwefelwasserstoff durch eine concentrirte Kaliumsulfatlösung gefällt. Aus dem Gemenge von Didym- und Lanthankaliumsulfat wurde durch Zersetzen mit Natriumcarbonat, Lösen der ausgeschiedenen Carbonate in Salpetersäure, Fällen mit Oxalsäure und Glühen ein nur aus Didym- und Lanthanoxyd bestehendes Gemenge erhalten. Zur Trennung der beiden Oxyde wurde entweder das Erk'sche (1) Verfahren befolgt oder die Lösung von Didym- und Lanthannitrat mit soviel Schwefelsäure versetzt, dafs nur ein Theil des Lanthans in Sulfat verwandelt werden konnte. Nach einigen Tagen schied sich darauf durch Alkohol das darin unlösliche Lanthansulfat ab, welches durch Umkrystallisiren zu reinigen war. Die jetzt Didymnitrat vorwiegend enthaltende alkoholische Lösung wurde durch Destillation vom Alkohol befreit und mit so viel Schwefelsäure versetzt, dafs auch ein Theil des Didyms in Sulfat überging. Nach 4 bis 5 Tagen wurde wieder durch Alkohol der gröfste Theil der Sulfate entfernt, die Lösung eingedampft und das trockene Gemenge von Didymnitrat mit wenig Didym- und Lanthansulfat in einem Platintiegel vorsichtig erhitzt, so dafs nur das Nitrat zerstört wurde, während die Sulfate unverändert blieben, welche durch Auswaschen mit Eiswasser entfernt werden konnten. Von den auf diese Weise erhaltenen reinen Didym- und Lanthanverbindungen wurden näher untersucht: *Didymplatinchlorid* $2 DiCl_3, 3 PtCl_4 + 24 H_2O$, durch Vermischen der concentrirten Lösungen

(1) JB. f. 1874, 319.

und Abdampfen erhalten. Schöne dunkelorange Tafeln. Das von Marignac (1) beschriebene Doppelsalz 4 $DiCl_3$, 3 $PtCl_4$ + 36 H_2O (Di = 95) und das von Clève (2) $DiCl_3$, $PtCl_4$ + 11 H_2O konnten Sie nicht erhalten. *Didymgoldchlorid* 2 $DiCl_3$, 3 $AuCl_3$ + 21 H_2O, schöne glänzende gelbe sehr zerfliefsliche Tafeln. Die beiden Cleve'schen Salze $DiCl_3$, $AuCl_3$ + 10 H_2O und $DiCl_3$, $AuCl_3$ + 20 H_2O wurden gleichfalls von Ihnen nicht erhalten. *Didymoxychlorid* DiOCl bildet sich rein beim Glühen von Didymoxyd im Chlorstrom. *Didymzinkbromid* 2 $DiBr_3$, 3 $ZnBr_2$ + 36 H_2O, röthlichbraune, strahlenförmig anschiefsende, zerfliefsliche Nadeln. *Didymnickelbromid* 2 $DiBr_3$, 3 $NiBr_2$ + 18 H_2O, kleine bräunlich gefärbte Krystalle. *Didymzinkjodid* 2 DiJ_3, 3 ZnJ_2 + 24 H_2O, kleine gelbe zerfliefsliche Tafeln. *Didymkaliumjodid* konnte nicht erhalten werden. Es krystallisirte stets reines Jodkalium heraus, während in der Mutterlauge Joddidym blieb. *Didymfluorid* 2 $DiFl_3$, 3 HFl, gallertartiger Niederschlag, der zu einer hellrosarothen Kruste eintrocknet. Dieselbe Verbindung entsteht auch beim Fällen mit Kieselflufssäure. Ein höheres *Didymoxyd* Di_4O_9 von kastanienbrauner Farbe bildet sich beim Einleiten von Sauerstoff in zur Rothgluth erhitztes Didymoxyd bis zur Gewichtsconstanz. *Didymsulfür* Di_2S_3, durch Erhitzen von Didymoxyd im Schwefelkohlenstoffdampf zu erhalten, besitzt eine gelbe, zuweilen bräunliche Farbe und löst sich in Säuren unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas. *Didymnitrat* $Di(NO_3)_3$ + 6 H_2O, schöne grofse violette Krystalle, giebt mit anderen Nitraten gut krystallisirbare Doppelsalze. *Didymzinknitrat* 2 $Di(NO_3)_3$, 3 $Zn(NO_3)_2$ + 69 H_2O, sehr rasch zerfliefsende Tafeln. *Didymnickelnitrat* 2 $Di(NO_3)_3$, 3 $Ni(NO_3)_2$ + 36 H_2O, grofse hellgrüne zerfliefsliche Tafeln. *Didymkobaltnitrat*, 2 $Di(NO_3)_3$, 3 $Co(NO_3)_2$ + 48 H_2O, dunkelrothe äufserst zerfliefsliche Krystalle. *Didymnitrit* durch Behandeln von Didymchlorid mit Silbernitrit konnte nur in Form einer bräunlich schwarzen klebrigen Flüssigkeit erhalten werden. *Didymhypochlorit*

(1) In der JB. f. 1873, 263 citirten Abhandlung. — (2) JB. f. 1874, 259.

$Di(ClO)_3$, dünne beinahe farblose Tafeln, welche sich beim Abdampfen der durch Einleiten von Chlor in durch Wasser suspendirtes Didymhydroxyd entstandenen Lösung bilden. *Didymsulfate: Basisches* $Di_2(SO_4)_3$, $Di_2(OH)_6$, gallertartiger Niederschlag auf Zusatz von Ammoniak zu dem neutralen Salz entstehend. *Sechsfach gewässertes neutrales* $Di_2(SO_4)_3 + 6 H_2O$ wird bei der Krystallisation einer stark sauren Lösung in schönen rosafarbenen Krystallen erhalten. *Neunfach gewässertes neutrales* $Di_2(SO_4)_3 + 9 H_2O$, scheidet sich beim langsamen Erwärmen einer kalt gesättigten Lösung auf dem Wasserbade in schönen rosarothen Krystallen aus, welche bei 200° nur zwei Drittel ihres Krystallwassers verlieren. Saure Sulfate zu erhalten gelang nicht. *Didymselenat* $Di_2(SeO_4)_3 + 6 H_2O$, schöne rosenrothe Prismen. Cleve beschrieb Salze mit 5, 8 und 10 Mol. H_2O. *Didymselenit* $Di_2(SeO_3)_6 + 6 H_2O$, gallertiger zart roth gefärbter Niederschlag, nach Clève $Di_2(SeO_3)_3$, $SeO_2 + 4 H_2O$. *Monodidymphosphat* $DiPO_4 + H_2O$, weiſser oder röthlicher Niederschlag. *Didymtriphosphat* $Di_2(PO_4H)_3$, *Didympyrophosphat* $Di_2(P_2O_7H_2)_3$ und *Didymmetaphosphat* $Di_2(PO_3)_3$ sind der vorhergehenden Verbindung auſserordentlich ähnlich. *Didymphosphit* $Di_2(PO_3H)_3$ gleicht ebenfalls den Phosphaten vollständig. *Didymarsenat* $Di_2(AsO_4H)_3$, blaſsrosarother gelatinöser Niederschlag, der auf dem Wasserbade zu einer spröden durchsichtigen Masse eintrocknet. *Didymarsenit* $Di(AsO_3H)_3$, weiſses körniges Pulver. *Didymchromat* $Di_2(CrO_4)_3$, körnig krystallinisches gelbes Pulver. *Didymmanganat* $Di_2(MnO_4)_3$, schwarzes Pulver, in Schwefelsäure mit dunkelrother Farbe löslich. *Didympermanganat* $Di(MnO_4)_3 + 21 H_2O$, röthlichbraunes krystallinisches Pulver. *Didymborat* $Di_2(Bo_4O_7)_3$, weiſser gelatinöser Niederschlag, zu einer spröden rosenrothen Kruste eintrocknend. *Didymmolybdänat* $Di(MoO_4H)_3$, blaſsrother gelatinöser Niederschlag. *Didymwolframat* $Di_2(WoO_4)_3$, gelatinöser Niederschlag, trocknet zu einer durchsichtigen rosenrothen Masse ein. — *Lanthanplatinchlorid* $2 LaCl_3$, $3 PtCl_4 + 24 H_2O$, groſse organgefarbene viereckige sehr lösliche Tafeln nach Marignac (1) $4 LaCl_2$, $3 PtCl_4$

(1) In der JB. f. 1873, 263 citirten Abhandlung.

+ $36 H_2O$ (La = 92), nach Clève (1) $LaCl_3$, $PtCl_4$ + $13 H_2O$. *Lanthangoldchlorid* $2 LaCl_3$, $3 AuCl_3$ + $21 H_2O$, glänzende hygroskopische, aber nicht vollständig zerfliefsliche Tafeln, nach Clève $LaCl_3$, $AuCl_3$ + $10 H_2O$. *Lanthanoxychlorid* LaOCl, wird unrein durch Erhitzen von Lanthanchlorid an der Luft, reiner durch Erhitzen von Lanthanoxyd im Chlorstrom erhalten. Weifse, beim Kochen mit Wasser nur spurenweise lösliche Verbindung. Wird es im Ueberschufs (?) mit Didymoxychlorid gekocht, so wirkt das durch die Zersetzung des letzteren beim Kochen mit Wasser neben unlöslichem Didymoxyd entstehende lösliche Didymchlorid so auf das Lanthanoxychlorid, dafs Didymoxyd und lösliches Lanthanchlorid entsteht, so dafs schliefslich in der Lösung nur Lanthan vorhanden ist. Man kann dieses Verhalten zu einer Trennung der beiden Basen benützen. *Lanthanzinkbromid* $2 LaBr_3$, $3 ZnBr_2$ + $39 H_2O$, *Lanthannickelbromid* $2 LaBr_3$, $3 NiBr_2$ + $18 H_2O$ gleichen den entsprechenden Didymsalzen vollkommen. *Lanthanzinkjodid* $2 LaJ_3$, $3 ZnJ_2$ + $27 H_2O$, kleine weifse, sehr lösliche und zerfliefsliche Nadeln. *Lanthanwasserstofffluorid* $2 LaFl_3$, 3HFl voluminöser Niederschlag, durch Fällen mit Flufssäure oder Kieselflufssäure zu erhalten. Nach Clève entsteht hierbei die Verbindung $2 LaFl_3$ + H_2O. *Lanthansulfür* La_2S_3, bräunlich graues, durch Wasser und Säuren unter Schwefelwasserstoffentwicklung zersetzbares Pulver. *Lanthanzinknitrat* $2 La(NO_3)_3$, $3 Zn(NO_3)_2$ + $69 H_2O$. *Lanthannickelnitrat* $2 La(NO_3)_3$, $3 Ni(NO_3)_2$ + $36 H_2O$, sehr lösliche Krystalle. *Lanthanhypochlorit* $La(ClO)_3$. Leitet man Chlor in Wasser, in welchem Lanthanoxydhydrat suspendirt ist, so fällt nach einiger Zeit ein krystallinisches Pulver aus, das sich bei fortgesetztem Einleiten wieder löst und beim Verdampfen leicht lösliche glänzende Tafeln giebt. *Lanthansulfate* : *Basisches* $La_2(SO_4)_3La_2(OH)_6$, weifser voluminöser Niederschlag. *Sechsfach gewässertes neutrales* $La_2(SO_4)_3$ + $6 H_2O$, entsteht beim Vermischen einer con-

(1) JB. f. 1874, 258.

centrirten Lösung von Lanthansulfat und dem gleichen Volumen concentrirter Schwefelsäure. Beim Abdampfen auf dem Wasserbad scheiden sich schöne Krystalle des zweifach gewässerten Salzes (?) aus. *Lanthanselenat* $La_2(SeO_4)_3 + 12 H_2O$, farblose in Wasser lösliche Prismen. *Lanthanselenit* $La_2(SeO_3)_3 + 9 H_2O$, scheidet sich auf Zusatz von Alkohol zu der Mischung concentrirter Lösungen von Lanthansulfat und seleniger Säure aus. Das von Clève beschriebene Salz $La_2(SeO_3)_3$, $3 SeO_2 + 5 H_2O$ konnten Sie nicht erhalten. *Lanthanmonophosphat* $LaPO_4$, *Lanthantriphosphat* $La_2(PO_4H)_3$, *Lanthanpyrophosphat* $La_2(P_2O_7H_2)_3$, *Lanthanmetaphosphat* $La(PO_3)_3$, *Lanthanphosphit* $La(PO_3H)_3$, farblose gallertartige Niederschläge. *Lanthanarsenat* $La_2(AsO_4H)_3$, gelatinöser Niederschlag. *Lanthanarsenit* $La_2(AsO_3H)_3$, krystallinisches Pulver. *Lanthanchromat* $La_2(CrO_4)_3$, gelber körniger krystallinischer Niederschlag. *Lanthanmanganat* $La_2(MnO_4)_3$, grauschwarzes Pulver. *Lanthanpermanganat* $La(MnO_4)_3 + 21 H_2O$, braunes Pulver. *Lanthanborat* $La_2(Bo_4O_7)_3$, *Lanthanwolframat* $La_2(WoO_4)_3$, *Lanthanmolybdänat* $La(MoO_4H)_3$, gallertige Niederschläge. *Lanthancyanid* $La(CN)_3$, gelatinöser Niederschlag, der zu einer dichten Kruste eintrocknet. Mit anderen Metallcyaniden giebt es schön krystallisirende Doppelsalze.

P. T. Clève (1) sucht in einer Erwiderung das Unwahrscheinliche mancher der von Frerichs und Smith gemachten Angaben über die Zusammensetzung der von Ihnen untersuchten Verbindungen darzuthun. Nach Ihm sind die Chlorplatinate nach der Formel La_2Cl_6, $2 PtCl_4 + 27 H_2O$ und Di_2Cl_6, $2 PtCl_4 + 21 H_2O$, die Niederschläge, welche Fluorwasserstoffsäure erzeugt, nach der Formel La_2Fl_6, H_2O und Di_2Fl_6, H_2O zusammengesetzt; das braune Didymsuperoxyd konnte Er nicht erhalten, eben so glaubt Er, daſs die Hypochlorite, da die Lösungen filtrirt und eingedampft wurden, unmöglich solche Verbindungen sein können, und in ähnlicher Weise hält Er die beschriebenen Manganate und Permanganate für bloſse Gemenge von Mangan-

(1) Ber. 1878, 910; Bull. soc. chim. [2] **29**, 492.

hyperoxyd mit Lanthan und Didymoxyd. Die basischen Sulfate enthalten $R_2O_3 : SO_3$, für Didym = 5 : 3, für Lanthan = 3 : 1; das Didymsulfat konnte Er nur mit $8 H_2O$, das Lanthanseleniat nur mit $6 H_2O$ krystallisirt erhalten. Die Zusammensetzung für die Phosphate = $R_2(HPO_4)_3$ hält Er auch nicht für möglich, da sogar freie Phosphorsäure neutrales Phosphat gäbe; auch die Angaben über die pyrophosphors., arsenigs., chroms. und bors. Salze kann Er nicht bestätigen; das Lanthancyanid hält Er für Lanthanhydrat oder Carbonat.

F. Frerichs (1) antwortet darauf und hält zunächst für die Wasserstofffluoride, die Borate und für das Lanthancyanid Seine Angaben aufrecht.

Lecoq de Boisbaudran (2) hat das *Atomgewicht des Galliums*, das eine Mal durch Erhitzen des Galliumammoniakalauns, das andere Mal durch Erhitzen des Nitrats bestimmt und als Mittel Seiner Versuche die Zahl 69,865 dafür erhalten. Derselbe (3) hat ferner Angaben über *Legirungen des Galliums mit Aluminium* gemacht. Die aluminiumreichen Legirungen erhält man am besten durch Zusammenschmelzen der beiden Metalle bei Temperaturen, welche bis zur Rothgluth gehen dürfen, sie sind fest, aber brüchig und wenig consistent, an der Luft verändern sie sich nicht merkbar, zersetzen jedoch schon kaltes, noch rascher warmes Wasser, indem Wasserstoff entweicht und ein chokoladebraunes Pulver, das sich jedoch später in weiße Flocken von Thonerde umwandelt, sich abscheidet. Beinahe das gesammte Gallium wird in Form von Kügelchen abgeschieden, welche fast vollkommen frei von Aluminium zu sein scheinen. In der Kälte löst das überschmolzene Gallium gleichfalls Aluminium auf und bildet damit flüssige oder teigige Legirungen, welche an der Luft wenig oxydirbar sind, aber das Wasser noch leichter zersetzen als die festen.

Lecoq de Boisbaudran und E. Jungfleisch (4)

(1) Ber. 1878, 1151. — (2) Compt. rend. 86, 941; Bull. soc. chim. [2] 29, 38; Chem. News 37, 138. — (3) Compt. rend. 86, 1240. — (4) Compt. rend. 86, 475; Phil. Mag. [5] 5, 318.

haben ein Verfahren zur Ausziehung des *Galliums* aus den Erzen mitgetheilt. Die Blende wird vollständig geröstet und die Masse mit so viel Schwefelsäure ausgezogen, dafs beinahe alles Zink sich löst, jedoch immer noch genug davon in der Form von basischem Salz hinterbleibt. Der alles Gallium enthaltende Rückstand wird in überschüssiger Schwefelsäure gelöst und nach Reduction von Eisenoxydsalz durch metallisches Zink so lange mit Sodalösung fractionirt gefällt, als noch Gallium mittelst des Spectroskops im Niederschlag wahrzunehmen ist; die galliumhaltigen Niederschläge werden aufs Neue in Schwefelsäure gelöst, die Lösung mit Zink reducirt, einer zweiten fractionirten Fällung mit Sodalösung unterworfen und dieses Verfahren noch mehrere Male wiederholt. Die schliefslich erhaltenen Niederschläge werden wieder in Schwefelsäure gelöst, zur Verjagung der freien Säure abgedampft und der Rückstand mit viel Wasser gekocht, wobei sich etwas Titansäure ausscheidet; die noch stark saure Lösung wird dann mit Schwefelwasserstoff behandelt, das Filtrat mit essigsaurem Ammoniak versetzt und das Zink mit dem Gallium durch nochmalige Behandlung mit Schwefelwasserstoff gefällt. Die Metallsulfide werden hierauf wieder in Schwefelsäure gelöst und wird aus dieser Lösung durch eine sorgfältige fractionirte Fällung mit Natriumcarbonat der gröfste Theil des Zinks entfernt. Nachdem man den Niederschlag diesmal genau in der nöthigen Menge Schwefelsäure gelöst hat, scheidet man durch Schwefelwasserstoff noch wenig Cadmium, Blei, Indium, Zink u. s. w. ab und bringt die mit viel Wasser verdünnte Lösung zum Kochen. Der voluminöse, aus basischem Galliumsulfat bestehende Niederschlag wird noch heifs filtrirt und auf der Stelle mit heifsem Wasser gewaschen, da er sich sonst beim Erkalten wieder in der Mutterlauge lösen würde. Dieses basische Salz wird leicht von Kalilauge gelöst, wobei das noch vorhandene Eisen und ein Theil des Indiums zurückbleibt; der Rest des letzteren läfst sich aus der kaum mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung vollends durch Schwefelwasserstoff entfernen. Man führt hierauf durch Kochen mit einer grofsen Menge Wasser das Gallium wieder in das unlös-

liche basische Salz über und isolirt es schliefslich als Metall durch Elektrolyse der alkalischen Lösung des basischen Salzes, wobei sich die Stärke des Stroms nach dem Zustand der Flüssigkeit richtet. Auch mufs die negative Elektrode gegenüber der positiven verhältnifsmäfsig klein sein, wenn eine günstige Abscheidung des Metalls erfolgen soll. Es schlägt sich hierbei in der Kälte in fadenförmigen Krystallen, welche manchmal eine Länge von 3 cm erreichen, nieder, in einer mehr als 30° warmen Lösung zerfliefst es in Tropfen, welche sich am Fufs der Elektrode ansammeln. Auf diese Weise gelang es Ihnen, 62 g rohen Galliums bei der Verarbeitung von 4300 kg der Blende von Benzberg zu erhalten. Das flüssige Metall wird durch dichte Leinwand geprefst und durch Behandeln mit verdünnter Salzsäure und mehrmaliges Krystallisirenlassen gereinigt.

In einer zweiten Mittheilung machen Dieselben (1) noch einige Angaben über die Eigenschaften des reinen Metalls und mehrerer Verbindungen desselben. Im krystallisirten Zustande erhält man es leicht, wenn man in das geschmolzene und auf 10 bis 15° abgekühlte Metall ein Stückchen festes Gallium einführt. Schon nach wenigen Sekunden erhält man Oktaëder mit kaum angedeuteter Endfläche und wegen der Krümmung der Fläche schwer zu messen. Wenn man die Krystalle nicht schnell entfernt, so erhitzt sich das Metall bis nahe seinem Schmelzpunkt, wodurch die Erstarrung verlangsamt wird und sich die Endfläche so stark entwickelt, dafs tafelförmige Krystalle entstehen. Es ist ein hartes und wenig dehnbares Metall, unter dem Hammer streckt es sich etwas, wird aber bald brüchig und zerbröckelt. Kleine Stücke ergeben eine beträchtliche Festigkeit, die selbst noch bei einer dem Schmelzpunkt nahen Temperatur vorhanden ist. Dünne Bleche lassen sich mehrmals biegen ohne zu zerbrechen. Ungeachtet seiner verhältnifsmäfsig grofsen Härte färbt es ab und giebt auf Papier einen bläulich grauen Strich; es behält seinen Glanz an der Luft und

(1) Compt. rend. 86, 577.

wird auch von kochendem Wasser nicht verändert. Das geschmolzene Gallium ist weiſs von der Farbe des Zinns oder Silbers, erstarrt besitzt es einen bläulich grünen Reflex. Das mittelst Elektrolyse bereitete Metall decrepitirt, wenn man es in heiſses Wasser wirft, indem Gasblasen entweichen; das aus einer warmen Lösung abgeschiedene bläht sich in heiſsem Wasser auf und nimmt das Aussehen von Ammoniumamalgam an, durch Kneten unter heiſsem Wasser läſst es sich in flüssiges Gallium von der gewöhnlichen Form überführen. Sie glauben dieses Verhalten einer Legirung mit einem Alkalimetall zuschreiben zu müssen. Die schon früher beobachtete auffallende leichte Löslichkeit in Ammoniak constatiren Sie aufs Neue. Sie haben ferner noch die Verbindungen von Chlor, Brom und Jod dargestellt. Das Metall wird in der Kälte von Chlor lebhaft und unter Wärmeentwicklung angegriffen unter Bildung eines gelblichen (im reinen Zustande wahrscheinlich farblosen) krystallinischen, bei 70 bis 76° schmelzenden *Chlorids*. Brom wirkt weniger energisch. Das gebildete *Bromid* ist weiſs, krystallinisch, zerflieſslich und weniger flüchtig und schmelzbar als das Chlorid. Zur Darstellung des *Jodids* muſs man etwas erwärmen; es ist gleichfalls krystallinisch und scheint sich beim Erhitzen theilweise zu zersetzen. Sein Schmelzpunkt und Siedepunkt liegt noch höher als der des Bromids.

Auch A. Dupré (1) hat einige Untersuchungen über das *Gallium* veröffentlicht. Er zeigt zunächst, daſs es der directen Oxydation durch Sauerstoff schwer zugänglich ist. Bei 260° übt reiner und trockener Sauerstoff keine merkbare Wirkung auf dasselbe aus, erst bei Rothgluth verliert es seinen Glanz, indem es sich mit einer dünnen Oxydschicht bedeckt, die jedoch das darunter liegende Metall vor weiterer Oxydation schützt. Von starker, vorher von salpetriger Säure befreiter Salpetersäure wird es in der Kälte nicht angegriffen, bei 40 bis 50° findet dagegen die Lösung statt. Beim Abdampfen erhält man das *Nitrat* in

(1) Compt. rend. **76**, 720.

Form einer weifsen, sehr zerfliefslichen Masse, welche immer noch Salpetersäure einschliefst. Beim Erhitzen im Luftstrom auf 200° verliert es 68,8 Proc., was auf das Nitrat eines Sesquioxyds hindeutet. Das zurückgebliebene *Galliumoxyd* ist eine weifse zerreibliche Masse, welche im Wasserstoff bis zur Rothgluth erhitzt sublimirt und theilweise sich reducirt, indem wahrscheinlich ein niedereres Oxyd des Galliums entsteht, welches in Schwefelsäure gelöst die Chamäleonlösung reducirt und sich auch von der Lösung des schwefelsauren Galliumoxyds dadurch unterscheidet, dafs es mit Ammoniumsulfat keinen krystallisirten Alaun giebt. Bei lebhafter Rothgluth scheint auch eine Reduction zu Metall einzutreten.

M. Delafontaine (1) hat Seine Untersuchungen über das *Terbium und dessen Verbindungen* veröffentlicht. Als bestes Material zur Darstellung desselben dienten Ihm der *Samarskit* von Nord-Carolina, indem darin die Erbin- und Yttererde in geringerer Menge als im Gadolinit enthalten sind, während die Terbinerde verhältnifsmäfsig reichlich darin vorkommt. Auch gelang es Ihm nicht, Cer darin nachzuweisen, die Gegenwart des Lanthans ist gleichfalls zweifelhaft, dafür tritt das Didym in bemerkenswerther Menge auf. Zur Darstellung der Terbinerde bediente Er sich folgenden abgekürzten Verfahrens, das sich auf zwei schon bekannte Thatsachen gründet : 1) dafs die *Formiate* des Lanthans, Didyms und Cers sehr schwer löslich in Wasser sind, während die Formiate des Yttriums und Erbiums erst aus der syrupförmigen Lösung wavellitartig krystallisiren und sich beim Glühen aufserordentlich aufblähen; 2) dafs die Oxalate des Lanthans und Yttriums viel weniger löslich in concentrirter Salpetersäure sind als die des Didyms. Nachdem man die Erden der Cermetalle mittelst schwefelsaurem Kali getrennt hatte, wurde die Yttererde und deren Verwandte in Salpetersäure gelöst und die syrupförmige Lösung mit einer gesättigten Lösung von Natriumsulfat versetzt, wonach am anderen Tag ein krystalli-

(1) N. Arch. ph. nat. **61**, 273; Ann. chim. phys. [5] **14**, 238.

nischer Niederschlag sich gebildet hatte. In der klaren Flüssigkeit sowohl wie in dem Niederschlag wurden dann die Oxyde der Erden mittelst oxalsauren Ammoniaks getrennt, die aus dem unlöslichen Doppelsulfat, das auch in reinem Wasser nur schwierig sich löst, erhaltenen Erden waren dunkelgelb, die aus dem löslichen Sulfat hergestellten waren zwar auch gelb, besaſsen aber eine viel hellere Nuance. Es wurden vorzugsweise die dunkelgelben Erden, worin die Terbinerde anzunehmen war, näher untersucht. Die concentrirte salpetersaure Lösung, welche nur ein sehr schwaches Didymspectrum zeigt, wird mit einem groſsen Ueberschuſs starker Salpetersäure vermischt und eine heiſse concentrirte Oxalsäurelösung bis zur Bildung eines bleibenden Niederschlags hinzugetröpfelt. Nach 24 Stunden wird die Flüssigkeit decantirt und aufs Neue einer fractionirten Fällung unterworfen und so ein drittes, viertes und fünftes Mal. Die vereinigten Niederschläge werden calcinirt, aufs Neue in Salpetersäure gelöst und einer Reihe fractionirter Fällungen mit Oxalsäure unterworfen. Die auf diese Weise gereinigten Erden werden in kleinen Quantitäten in verdünnte Ameisensäure geworfen und die klare Lösung erhitzt und wenig concentrirt. Der sich hierbei ausscheidende weiſse pulverförmige nicht krystallinische Niederschlag giebt beim Glühen eine Base von tief orangegelber Farbe; die Lösung, woraus er sich niedergeschlagen, liefert gleichfalls eine gelbe nur etwas hellere Base. Man löst die erstere wiederholt in Ameisensäure und fällt sie durch Concentration, bis der Procentgehalt des Salzes an Erde mehr als 60 beträgt. Man hat dann die reine Terbinerde. Das Atomgewicht der Terbinerde hat Er vorläufig gleich 114 bestimmt. Das oxalsaure Salz hinterläſst beim Glühen 58,74 Proc., das ameisensaure 60,56 Proc., das essigsaure 42,56 Proc. Erde. Das *Terbiumformiat* ist ein weiſses Pulver oder besser es schlägt sich auf den Gefäſsen als eine nicht krystallinische sehr ädhärente Kruste nieder; beim Glühen verbrennt es, ohne sich aufzublähen; es löst sich in etwa der 30 fachen Menge kalten Wassers, scheint dagegen in heiſsem nicht mehr löslich zu sein. Das *Terbiumacetat* krystallisirt leicht in kleinen farbigen durchsichtigen Pris-

men, es ist weniger löslich als das Didymacetat, das sich erst aus einer syrupförmigen Lösung abscheidet. Es läfst sich nicht vollständig ohne Zersetzung trocknen. Seine Formel ist $TrOC_2H_3O + 2^2/_5 H_2O$. Es verkohlt bei einer unterhalb der Rothgluth liegenden Temperatur und verbrennt langsam wie Stärke. Die geringe Löslichkeit des Formiats, die Farbe der Terbinerde und die Thatsache, dafs es ein unlösliches Doppelsalz mit Natriumsulfat bildet, könnte zu der Annahme führen, dafs hier nur eine Mischung von Lanthan und Didym vorliege. Allein die Bildung eines Oxalats bei überschüssiger starker Salpetersäure schliefst die Möglichkeit der Gegenwart von Lanthan, das Verhalten vor dem Spectroskop die des Didyms gänzlich aus. Auch sein Atomgewicht, die Farblosigkeit und verschiedene Löslichkeit der Formiate, Acetate und Sulfate lassen eine Verwechslung der Terbinerde mit der Erbinerde nicht zu. Neben der Terbinerde befindet sich wahrscheinlich noch eine andere Erde, welche sowohl in der Farbe als auch im übrigen Verhalten grofse Aehnlichkeit mit der Terbinerde besitzt und sich von derselben nur durch das geringere Atomgewicht unterscheidet.

Dieselbe besteht in der That, wie Er (1) in einer späteren Mittheilung auf Grund genauerer Versuche bestimmter nachweist, aus dem Oxyd eines neuen Metalls der Yttriumgruppe, das Er zu Ehren von Philipp Plantamour *Philippium* (Pp) nennt und das folgende charakteristische Eigenschaften besitzt. In der Voraussetzung, die Philipperde sei ein Protoxyd, liegt ihr Atomgewicht zwischen 90 und 95. Ein genauerer Werth läfst sich vor der Hand noch nicht angeben, da es bis jetzt noch nicht möglich ist, zu erkennen, ob die Philipperde vollkommen frei von Yttererde ist und auch die Erbinerde mit solcher Zähigkeit anhaftet, dafs eine Trennung von derselben noch nicht vollkommen gelang. Das *Formiat* krystallisirt sehr leicht in kleinen glänzenden rhomboidalen Prismen, weniger löslich als die ameisen-

(1) Compt. rend. **87**, 559; Chem. News **38**, 202

saure Yttererde, welche sich in warzenförmigen Krystallen aus der syrupförmigen Mutterlauge abscheidet. Von der Terbinerde unterscheidet es sich durch die gröfsere Löslichkeit des Natriumsulfatdoppelsalzes in einer concentrirten Lösung von Natriumsulfat. Das *Philippiumoxalat* ist löslicher in Salpetersäure als das Terbiumsalz, aber weniger löslich als das Yttriumsalz. Das Philippiumnitrat nimmt nach der Lösung eine tiefgelbe Farbe an, während die salpetersauren Lösungen von Yttrium und Terbium farblos bleiben. Die Philippiumsalze sind farblos; die Erde selbst wird weifs in einem Strom von Wasserstoff oder beim Glühen, wird aber wieder gelb, wenn man sie beim Abkühlen der Luft aussetzt. Im Spectroskop zeigt eine concentrirte Lösung von Philippium im Indigblau einen sehr auffallenden intensiven Absorptionsstreifen, von der Wellenlänge λ = ca. 450, welchen weder die Lösungen von Yttrium, Erbium und Terbium zeigen. In dem Grün finden sich zwei schmälere Streifen, von denen der brechbarere, wie auch ein sehr schwacher in dem Blau, dem Erbium, der weniger brechbare in den grünen Strahlen vielleicht dem Philippium angehört. Im Roth endlich findet sich wenigstens ein feiner Streifen, den Er noch nicht zu identificiren vermochte. Bei Anwendung von directem Sonnenlicht beobachtete Er in Terbiumlösungen einen sehr ausgesprochenen Streifen im Violet, nur halb so breit als der Philippiumstreifen, von welchem Er glaubt, dafs derselbe einem weiteren Element zugehöre. Das Philippium scheint auch in dem Sipylit vorzukommen, wenigstens hat W. G. Brown (1) bei der Analyse des Sipylits, nachdem die Metalle der Cergruppe von denen der Yttriumgruppe in bekannter Weise getrennt waren, mit der Lösung der letzteren ein deutliches Absorptionsspectrum aus 13 Streifen bestehend erhalten, von denen ein schwacher im Roth (λ = 670,5) und besonders ein tief schwarzer im Blau

(1) Chem. News **38**, 269.

(λ = 4580 bis 4490) mit dem von Delafontaine für das Philippium beobachteten Absorptionsstreifen übereinstimmt.

Noch ein weiteres Metall *Decipium* (Dp.) wurde von M. Delafontaine (1) bei Seinen fortgesetzten Untersuchungen über die Erden des Samarskit entdeckt. Es nähert sich in seinen Eigenschaften den Metallen der Cergruppe. Sein Oxyd hat annähernd das Aequivalentgewicht 122 (wenn DpO). Die Trennung von dem Didym ist noch nicht vollständig genug gelungen, um sich zu versichern, daſs es weiſs ist. Seine Salze sind farblos, das Acetat krystallisirt leicht und scheint weniger löslich als das Didymacetat, dagegen mehr als das Terbiumacetat; das Kaliumdecipiumsulfat ist nur wenig löslich in Kaliumsulfat, aber leicht in Wasser. Das Nitrat giebt eine Lösung, welche ein aus wenigstens drei Streifen im Blau und Indigo bestehendes Absorptionsspectrum zeigt, zu dessen scharfer Erkennung übrigens directes Sonnenlicht nothwendig ist. Der brechbarste Strahl ist etwas schmäler als der des Philippiums; die mittlere Wellenlänge entspricht nahe 416. Er befindet sich nahezu in der Mitte zwischen G und H der Frauenhofer-schen Linien. Weder Didym noch Terbium geben einen Streifen in dieser Region. Der zweite Decipiumstreifen ist schmäler λ = 478. Er befindet sich nahezu an derselben Stelle wie ein Didymstreifen, ist aber intensiver und schwärzer als dieser. Danach wären jetzt in dem *Samarskit* von Nordcarolina folgende Erden als eigenthümlich nachgewiesen :

Yttererde,	weiſs	YO	=	74;	kein Absorptionsstreifen.
Erbinerde,	rosa	ErO	=	130;	λ = 520 bis 522.
Terbinerde,	orange	TrO	=	114;	λ = circa 400.
Philipperde,	gelb	PpO	=	90;	λ = circa 449.
Decipinerde,	weiſs (?)	DpO	=	122;	λ = circa 416.
Thorerde,	weiſs	ThO	=	267,5;	kein Streifen.
Didymerde,	bräunlich	DiO	=	112 bis 114;	λ = 372 bis 377.

M. Delafontaine (2) hält es ferner für wahrscheinlich,

(1) Compt. rend. 87, 632; Chem. News 38, 223. — (2) Compt. rend. 87, 634.

dafs auch das *Didym* des Cerits kein einfacher Körper ist, insofern als die Lösungen des Didyms aus dem Samarskit ein weniger vollständiges Absorptionsspectrum geben. Besonders ist dies der Fall für eine Gruppe von vier Streifen, welche sich in dem weniger brechbaren Theile des Blaus befinden und bei dem Didym aus dem Samarskit trotz der verschiedenartigsten Abänderung der Versuche niemals wahrnehmbar sind. Auch ein im Indigo gelegener Streifen von der Wellenlänge 444 ist weniger intensiv als in dem Spectrum des Didyms aus dem Cerit. Da Ihm directe Versuche ergaben, dafs diese Streifen durch die Gegenwart von Terbium oder Decipium nicht verschwinden oder abgeschwächt werden, so hält Er es für wahrscheinlich, dafs das Didym des Cerits ein neues Element enthält, welches durch eben diese Streifen charakterisirt werde.

M. C. Marignac (1) hat die Erden des *Gadolinits* näher untersucht und das Vorkommen der *Terbinerde,* die bekanntlich von Bunsen und Bahr (2) und in neuerer Zeit von Clève und Höglund (3) geleugnet wurde, bestätigt. Das Atomgewicht des Terbiums wurde von Ihm gleich 99 oder 148,5, je nachdem man die Formel TrO oder Tr_2O_3 annimmt, bestimmt. Es ist dies jedoch nur ein approximativer Werth, da es Ihm nicht gelang, es vollkommen frei von Erbium zu erhalten. Mäfsig geglüht besitzt das Oxyd eine tief orangegelbe Farbe, im Wasserstoffstrom erhitzt entfärbt es sich jedoch vollständig, ebenso bei sehr starkem Glühen, im letzteren Falle oxydirt es sich nicht wieder beim Erhitzen an der Luft. Es löst sich langsam aber vollständig in den verdünntesten Säuren, in Salzsäure unter Entwicklung von Chlor; seine Lösungen sind farblos und besitzen wahrscheinlich kein Absorptionsspectrum; das *Sulfat* bildet farblose, mit Yttrium-, Erbium- und Didymsulfat isomorphe Krystalle, $Tr_2(SO_4)_3 + 8\,H_2O$. Er hatte bei diesen Untersuchungen eine kleine Menge von Erbinerde erhalten, welche bei einer später (4)

(1) N. Arch. ph. nat. **61**, 283; Ann. chim. phys. [5] **14**, 247; Chem. News **38**, 215. — (2) JB. f. 1866, 179. — (3) JB. f. 1873, 263 und Bull. soc. chim. [2] **18**, 193 u. 289. — (4) N. Arch. ph. nat. **64**, 97; Compt. rend. **87**, 578.

damit vorgenommenen Untersuchung aus einer Mischung zweier bestimmter Oxyde bestehend sich erwies. Das eine davon von einer Rosafarbe und ein sehr charakteristisches Absorptionsspectrum gebend, kann den Namen Erbinerde beibehalten. Das andere dagegen ist eine neue Erde, für welche Er den Namen *Ytterbinerde* vorschlägt, um durch seine Farblosigkeit an Yttererde und durch sein hohes Aequivalentgewicht an die Erbinerde zu erinnern. Die Salze der neuen Erde sind farblos, das *Nitrat* zersetzt sich in der Hitze ohne jede Färbung; seine Lösungen geben nach Soret keine Absorptionsstreifen, weder im gewöhnlichen noch ultravioletten Spectrum. Von Säuren wird sie weniger angegriffen als die anderen Erden dieser Gruppe. Das *Sulfat* gleicht dem des Yttriums und Erbiums, es löst sich leicht und ohne Rückstand in einer gesättigten Lösung von Kaliumsulfat und bildet selbst beim Kochen damit keinen Niederschlag. Eine neutrale Lösung des Chlorids wird, wenn nicht zu concentrirt, von unterschwefligs. Natron nicht gefällt. Ist die Lösung concentrirt und enthält sie Erbium, so entsteht ein Niederschlag, welcher reicher an Erbium ist als die Basen, die in Lösung bleiben. Das durch überschüssiges Kalihydrat gefällte Oxydhydrat löst sich leicht beim Einleiten von Chlor. Sein *Formiat* $Yb_2(CHO_2)_3 + 4\,H_2O$ ist in weniger als seinem gleichen Gewichte Wasser löslich, es krystallisirt warzenförmig wie die Formiate des Yttriums und Erbiums; es zersetzt sich in der Hitze unter Aufblähen. Das Atomgewicht des Ytterbiums nimmt Er vorläufig gleich 115 oder 172,5 an, je nach der Formel, die man seinem Oxyd beilegt. Er glaubt, daſs wegen dieses Gehalts an Ytterbinerde das Atomgewicht des Erbiums beträchtlich zu hoch angegeben sei und daſs es wahrscheinlich zwischen 104 und 110 liegen werde.

M. Delafontaine (1) hat in dem *Sipylit* von Amherst (Virginia) eine Erde aufgefunden, welche in ihren Eigenschaften vollkommen mit der Ytterbinerde übereinstimmt.

(1) Compt. rend. **87**, 933.

L. Smith (1) theilt eine neue Methode der Aufschliefsung der natürlichen *Cerite* und *Columbate* mit, welche in der Anwendung von wässeriger Flufssäure besteht, und hebt dann ferner hervor, dafs es ihm gelungen sei, bei der Untersuchung des *Samarskits* von Nord-Carolina eine neue Erde aufzufinden, welcher Er das Aequivalentgewicht 109 beilegt und für welche Er in einer folgenden Mittheilung (2) den Namen *Mosandrum* vorschlägt. C. Marignac (3) bemerkt dazu, dafs Er nach einer genauen Prüfung der Ihm von Smith übersandten neuen Erde keinen genügenden Grund einsehe, dieselbe für verschieden von der Terbinerde zu halten und dafs dieselbe auf keinen Fall mit denjenigen Erden verwechselt werden dürfe, welche Er und Soret in dem Gadolinit voraussetzen und deren Gegenwart von Delafontaine auch in dem Samarskit nachgewiesen worden sei. Auch M. Delafontaine (4) hält in einer Entgegnung die Identität des Mosandrums mit dem Terbium für erwiesen und die Prioritätsansprüche von Smith für ungerechtfertigt, da derselbe seine neue Erde keineswegs bestimmt charakterisirt und als verschieden von der Terbinerde nachgewiesen habe. Smith (5) entgegnet darauf, dafs Er für sich nur beanspruche der Erste gewesen zu sein, welcher die Aufmerksamkeit der wissenschaftlichen Welt auf das Vorkommen von neuen Erden in dem Samarskit hingelenkt und dafs Er einer von diesen den Namen Mosandrum gegeben habe.

Auch B. W. Gerland (6) glaubt in einem wesentlich aus *vanadins. Kupfer* und Blei bestehenden Mineral eine Reihe von *Erden* erhalten zu haben, welche sich von den bisher bekannten in mehrfacher Hinsicht unterscheiden. Sie werden durch Natronlauge und Ammoniak gefällt, der Niederschlag ist im Ueberschufs nicht löslich, dagegen geben die Carbonate der Alkalien und des Ammoniaks einen Niederschlag, der im Ueberschufs

(1) Compt. rend. **87**, 146. — (2) Compt. rend. **87**, 148; Phil. Mag. [5] **6**, 238; N. Arch. ph. nat. **63**, 165; im Ausz. Chem. News **38**, 61. — (3) Compt. rend. **87**, 281; N. Arch. ph. nat. **63**, 172. — (4) Compt. rend. **87**, 600. — (5) Compt. rend. **87**, 831. — (6) Chem. News **38**, 136.

leicht löslich ist und durch Kohlensäure theilweise wieder ausgefällt wird. Baryum- und Calciumcarbonat ist ohne Wirkung, bei Gegenwart von Eisen oder Thonerde findet dagegen vollständige Abscheidung statt. Die Oxalate sind unlöslich in Wasser, Essigsäure und verdünnten Mineralsäuren, aber löslich in stärkeren Säuren und Natriumcarbonat; sie sind krystallinisch und besitzen eine weifse oder röthliche oder röthlichblaue Farbe. Sie bilden mit Kaliumsulfat Doppelsalze, welche in einer concentrirten Lösung dieses Salzes schwierig löslich sind. Der löslichere Theil giebt nur schwach gefärbte Salze und Oxyde und das Didymspectrum deutlicher als der weniger lösliche Theil. Die Oxyde aus diesem letzteren sind lederbraun; sie haben keine alkalische Reaction; sie lösen sich leicht in Säuren, auch nach dem Glühen. Die mit Chlorwasserstoff, Chlor und Jodsäuren, mit Fluorwasserstoffsäure erhaltenen Salze sind leicht löslich in Wasser und Alkohol, sogar zerfliefslich. Die Sulfate krystallisiren leicht in schönen, harten, durchsichtigen Krystallen. Die Menge an diesen Erden in dem Mineral ist aufserordentlich gering und ihre Trennung daher eine überaus schwierige.

E. B. Shuttleworth (1) hat beobachtet, dafs, wenn feuchtes *Eisenoxydhydrat* zum Gefrieren gebracht wird, ein körniges Hydrat erhalten wird, welches sich nur spärlich in Essigsäure und Citronsäure löst, und dafs somit der Vorschlag, die Filtration des Eisenoxydhydrats durch Gefrierenlassen zu beschleunigen (2), nicht in allen Fällen anwendbar sein wird.

R. Reynolds und C. H. Bothamlay (3) haben verschiedene Proben von *dialysirtem Eisen* auf spec. Gewicht und Chlorgehalt untersucht. An diese auf der British Pharmaceutical Conference mitgetheilten Versuche knüpft sich eine umfangreiche Discussion.

A. H. Jackson (4) hat eine gröfsere Notiz über Darstellung, Zusammensetzung und einige Eigenschaften des *dialysirten Eisens* mitgetheilt.

(1) Pharm. J. Trans. [3] 9, 148. — (2) JB. f. 1877, 264. — (3) Pharm. J. Trans. [3] 9, 250. — (4) Pharm. J. Trans. [3] 9, 281.

E. B. Shuttleworth (1), hat das spec. Gewicht von *dialysirtem Eisen* bestimmt. Eine beim Glühen 5 Proc. Fe_2O_3 hinterlassende Lösung zeigte 1,046 spec. Gewicht. Er glaubt, dafs am besten eine solche von 1,040 spec. Gewicht für den medicinischen Gebrauch sich eigne, weil dieselbe beim Trocknen auf dem Wasserbad gerade 5 Proc. Rückstand hinterlasse. Nach W. H. Pile (2), welcher es mit kalter Sodalösung darstellte, ist bei einem Trockenrückstand von 5 Proc. dasselbe nur 1,0295.

H. Trimble (3) hat einige Analysen des *dialysirten Eisens* mit besonderer Berücksichtigung des Chlorgehalts mitgetheilt.

Auch E. Scheffer (4) hat eine gröfsere Untersuchung über *Eisenchlorid, die Oxychloride des Eisens, dialysirtes Eisen* und katalytisches Eisen veröffentlicht. Es geht daraus hervor, dafs die Herstellung von reinem Eisenoxydhydrat sehr schwierig ist, da es entweder chlor- oder ammoniakhaltig wird; dafs die Oxychloride des Eisens in reinem Wasser löslich sind, dafs die basischeren Verbindungen frei von salzartigen Beimengungen sein müssen. Er zeigt, dafs sich auch ohne Dialyse ein sehr basisches Oxychlorid erhalten lasse, welches in allen seinen Eigenschaften mit dem dialysirten Eisen übereinstimmt.

O. Ficinus (5) empfiehlt zur Darstellung des *Ferrum oxydatum sacchar. solub.* die Mischung von Natronlauge, Eisenchlorid und Zuckersyrup in das dreifache Volumen 90procentigen Alkohols zu giefsen und den harzigen Niederschlag nach öfterem Auswaschen mit Weingeist, wie gewöhnlich, mit der nöthigen Zuckermenge zur Trockene zu bringen.

E. Holdermann (6) hat eine gröfsere Untersuchung über *Eisenalbumbinat* veröffentlicht, worin Er die Bedingungen seiner Bildung und seine Zusammensetzung festzustellen sucht.

H. Moissan (7) macht Angaben über zwei allotropische Modificationen des *Magneteisens*. Die eine entsteht bei niederer Temperatur, entweder beim Erhitzen von Eisenoxyd in einer

(1) Pharm. J. Trans. [3] **8**, 545. — (2) Ebendas. [3] **8**, 708. — (3) Pharm. J. Trans. [3] **8**, 692. — (4) Pharm. J. Trans. [3] **8**, 789. — (5) Arch. Pharm. [3] **12**, 29. — (6) Arch. Pharm. [3] **13**, 149. — (7) Compt. rend. **86**, 600.

Atmosphäre von Wasserstoff oder Kohlenoxyd auf 350 bis 400° oder beim Erhitzen des Eisenoxyduloxydhydrats oder Eisencarbonats auf 300°, oder beim Erhitzen des pyrophorischen Eisenoxyduls bis zur Dunkelrothgluth. Es ist schwarz, stark magnetisch, vom spec. Gewicht 4,86, wird von Salpetersäure angegriffen und geht beim Glühen an der Luft in Eisenoxyd über. Die zweite Modification wird bei hohen Temperaturen wie bei der Zersetzung des Wassers durch Eisen, oder beim Verbrennen des Eisens im Sauerstoff, oder bei der Dissociation des Eisenoxyds in der Weifsgluth erhalten. Es ist gleichfalls schwarz und magnetisch, besitzt aber ein spec. Gewicht zwischen 5 bis 5,09, wird nicht von Salpetersäure angegriffen und oxydirt sich beim Erhitzen an der Luft nicht höher. Diese Modification ist auch in den Meteorsteinen enthalten. Moissan sucht diese beiden Modificationen in Beziehung zu bringen zu den von Ihm früher (1) erwähnten zwei Modificationen des Eisenoxyduls. Er glaubt, dafs das pyrophorische Eisenoxydul in der ersteren, das nicht pyrophorische bei hoher Temperatur erhaltene Eisenoxydul in der zweiten Modification des Eisenoxyduloxyds enthalten sei.

C. List (2) hat eine Reihe magnetischer dem *Magneteisenstein analoger Verbindungen* (3) RO, Fe_2O_3 auf nassem Wege dargestellt. Wird eine möglichst säurefreie Eisenchloridlösung mit Kalkwasser ausgefällt, so erhält man einen hellederbraunen Niederschlag, der mit Kalkwasser gewaschen und geglüht, dunkelbraunes leicht zerreibliches und magnetisches *Calciumferrit* CaO, Fe_2O_3 liefert. Das *Baryumferrit* wird in ähnlicher Weise mit Barytwasser als brauner magnetischer Rückstand erhalten. Das *Magnesiumferrit* MgO, Fe_2O_3 wird leicht erhalten, wenn man die Eisenchloridlösung mit frisch geglühter und mit Wasser zu einer Milch angerührten Magnesia so lange versetzt, als man noch die pulverige Magnesia in den flockigen Niederschlag übergehen sieht; reiner erhält man es, wenn man äquivalente Mengen

(1) JB. f. 1877, 262. — (2) Ber. 1878, 1512. — (3) Vgl. Ebelmen, JB. f. 1851, 13; Deville, JB. f. 1861, 7; Daubrée, JB. f. 1855, 9.

Magnesiumsulfat mit Natronlauge mischt und zuletzt vorsichtig so viel Eisenchlorid zusetzt, dafs die Flüssigkeit noch schwach alkalisch reagirt. Der entstandene lederbraune Niederschlag giebt beim Glühen zusammengesinterte zimmtbraune Stücke, welche stark vom Magneten angezogen werden. Wird der ausgewaschene Niederschlag nur über Schwefelsäure getrocknet, so erhält man ein hellröthlichbraunes Pulver, das beim Glühen 26,4 Proc. gleich 4 Mol. Wasser verliert. *Manganoxydulferrit* MnO, Fe_2O_3 erhält man durch Vermischen äquivalenter Mengen Manganchlorür und Eisenchlorid als schwarzbraunen Niederschlag, der geglüht einen stark magnetischen Rückstand giebt. Das *Zinkferrit* ZnO, Fe_2O_3 läfst sich nicht wie die vorhergehenden darstellen. Wenn man aber eine Lösung von Eisenchlorür $FeCl_2$ und Zinkchlorid mit Kalilauge ausfällt und so lange mit Luft schüttelt, bis kein Eisenoxydul mehr vorhanden ist, so erhält man beim Glühen einen magnetischen Rückstand. Auch ein *Nickelferrit* NiO, Fe_2O_3 wurde von Ihm durch Fällen und Glühen als lederbrauner stark magnetischer Rückstand erhalten. Besonders leicht bildet sich ein *Kupferferrit* CuO, Fe_2O_3. Sogar geglühtes schwarzes Kupferoxyd zersetzt ziemlich schnell die Eisenchloridlösung und geht in den sich ausscheidenden bräunlich gelben Niederschlag. Wird die Lösung von Eisenchlorid und Kupfersulfat vorsichtig durch Kalilauge zersetzt, so dafs die Flüssigkeit kein Kupfer mehr enthält, so erhält man einen voluminösen schmutzig gelben Niederschlag, der im Vacuum über Schwefelsäure ein zimmtbraunes Pulver liefert, welches $5 H_2O$ enthält und beim Glühen einen magnetischen braunschwarzen Rückstand giebt. Am bequemsten erhält man das Kupferferrit durch Glühen der salpetersauren Salze oder eines Gemenges von oxydulfreiem Kupferoxyd mit der doppelten Menge von fein gepulvertem Caput mortuum. Auch mit Bleioxyd erhält man eine magnetische Verbindung von Bleiferrit. Er constatirt ferner, dafs auch die Verbindungen des Eisenoxyds mit Alkalien (1) magnetisch sind.

(1) JB. f. 1852, 400.

A. Etard (1) hat eine Reihe von Doppelverbindungen der schwefels. Salze der Sesquioxyde dargestellt. *Doppelsulfate von Eisen- und Aluminiumoxyd.* Werden 2 Mol. Eisenvitriol und 1 Mol. Aluminiumchlorid in möglichst geringer Menge heifsen Wassers gelöst, das Eisenoxydulsalz mit Salpetersäure oxydirt und schliefslich ein grofser Ueberschufs von concentrirter Schwefelsäure zugesetzt und erhitzt, so scheidet sich gegen 200° ein krystallinischer, aus mikroskopischen hexagonalen Täfelchen bestehender Niederschlag aus, welcher durch Decantiren von der überschüssigen Schwefelsäure getrennt und mit Eisessig gewaschen nach dem Trocknen bei 120° die Zusammensetzung $Fe_2(SO_4)_3$, $Al_2(SO_4)_3$, H_2SO_4 besitzt. Zur Rothgluth erhitzt verliert er Schwefelsäure und hinterläfst ein weifses krystallinisches in Wasser unlösliches Salz $Fe_2(SO_4)_3$, $Al_2(SO_4)_3$. *Doppelsulfate von Eisen- und Chromoxyd.* Ein gelblicher krystallinischer in Wasser unlöslicher Niederschlag $Fe_2(SO_4)_3$, $Cr_2(SO_4)_3$, H_2SO_4 wird in ähnlicher Weise unter Anwendung von gleichen Mol. Eisenvitriol und Chromsäure erhalten. Derselbe verliert bei höherer Temperatur gleichfalls Schwefelsäure und geht in die sehr beständige und unlösliche Verbindung $Fe_2Cr_2(SO_4)_6$ über. In ähnlicher Weise läfst sich auch ein *Doppelsulfat von Aluminium- und Chromoxyd* $Al_2Cr_2(SO_4)_6$, H_2SO_4 als hellgrüner krystallinischer Niederschlag, beim Calciniren $Al_2Cr_2(SO_4)_6$ zurücklassend, erhalten. Ein *Doppelsulfat von Aluminium- und Manganoxyd* $2Al_2(SO_4)_3$, $Mn_2(SO_4)_3$ entsteht, wenn ein Gemenge von Mangansulfat und Aluminiumsulfat wie vorhergehend behandelt und in die auf 250° gebrachte Flüssigkeit in kleinen Portionen eine Mischung von gleichen Volumen Schwefelsäure und Salpetersäure eingetragen wird. Bei dieser Temperatur oxydirt sich das Mangansulfat höher, es entwickeln sich salpetrige Dämpfe, die ursprünglich farblose Lösung wird violett und es scheidet sich ein schön blauer in Wasser unlöslicher Niederschlag aus. *Doppelsulfate von Eisen- und Manganoxyd.* Ersetzt man das

(1) Compt. rend. **86**, 1399.

Aluminiumsulfat durch Eisenvitriol, so scheidet sich gegen 160° ein hellgelbes, gutkrystallisirtes in Wasser lösliches Salz $Fe_2(SO_4)_3$, $2 MnSO_4$, $3 H_2SO_4$ aus, welches beim Erhitzen unter Verlust von $2 H_2SO_4$ in ein dunkler gelb gefärbtes, in kaltem Wasser unlösliches Salz $Fe_2(SO_4)_3$, $2 MnSO_4$, H_2SO_4 übergeht. In beiden Salzen ist das Mangan noch nicht höher oxydirt. Gieſst man aber, ohne den gelben Niederschlag zu trennen, in die stärker erhitzte Lösung die oxydirende Mischung von Schwefelsäure und Salpetersäure ein, so erhält man allmälig einen tief grünen, krystallinischen, in Wasser unlöslichen Niederschlag von $Fe_2(SO_4)_3$, $Mn_2(SO_4)_3$. Ersetzt man das Eisensalz durch Chromsäure, so erhält man einen grünen Niederschlag von einem *Doppelsulfat des Mangan- und Chromoxyds* $Mn_2(SO_4)_3$, $Cr_2(SO_4)_3$. Läſst man die mit Schwefelsäure erhitzte Lösung erkalten, ehe ein Niederschlag sich abgesetzt hat, so erhält man braune tafelförmige Krystalle $Mn_2(SO_4)_3$, $Cr_2(SO_4)_3$, $2 H_2SO_4$, die unter Zersetzung in Wasser löslich sind und beim Erhitzen an der Luft sich zu einem grünen Pulver $Cr_2(SO_4)_3$, $3 MnSO_4$, und einem weiſsen basischen Salz reduciren. In einer späteren Mittheilung beschreibt Er (1) noch folgende Doppelsulfate. Rosenrothes *Eisenoxyduloxydsulfat* $Fe_2(SO_4)_3$, $FeSO_4$, $2SO_4H_2$. Dieses Doppelsalz findet sich zuweilen am Boden der zur Concentration der Schwefelsäure dienenden Platinapparate; es läſst sich leicht erhalten, wenn man gleiche Mol. Ferro- und Ferrisulfat in möglichst wenig Wasser löst, einen groſsen Ueberschuſs von concentrirter Schwefelsäure hinzusetzt und gegen 200° erhitzt, wobei man die Gegenwart der Luft oder anderer oxydirender Substanzen möglichst zu vermeiden hat. Beim Erkalten scheidet sich dann das Doppelsulfat in kleinen sechsseitigen Lamellen von pfirsichblüthrother Farbe aus. Auf dieselbe Weise lassen sich noch folgende *Doppelsalze* darstellen :

$Cr_2(SO_4)_3$, $NiSO_4$, $2 SO_4H_2 + 3 H_2O$	grünlich gelb;
$Cr_2(SO_4)_3$, $2 FeSO_4$, $SO_4H_2 + 2 H_2O$	bräunlich grün;
$Cr_2(SO_4)_3$, $2 CuSO_4$, SO_4H_2	grünliche seideglänzende asbestähnliche Nadeln;

(1) Compt. rend. **87**, 602.

$Fe_2(SO_4)_3$, $NiSO_4$, 2 SO_4H_2	gelb, krystallinisch;
$Fe_2(SO_4)_3$, 2 $MnSO_4$, 3 SO_4H_2	hellgelbe gut krystallisirende Blättchen;
$Al_2(SO_4)_3$, 2 $FeSO_4$, SO_4H_2	weiſse sechsseitige Blättchen;
$Al_2(SO_4)_3$, 2 $NiSO_4$, SO_4H_2	gelbliche Krystallmasse.

Alle diese Salze sind unlöslich in Wasser und werden durch dasselbe allmählich zersetzt. Entsprechende Manganverbindungen lassen sich auch erhalten, nur sind dieselben schwierig zu reinigen. Auch *Doppelsalze der Protosulfate* von der allgemeinen Formel $2(MSO_4, M'SO_4)$, H_2SO_4 lassen sich in analoger Weise darstellen. Er hat z. B. folgende erhalten :

$(NiSO_4, ZnSO_4)_2$, SO_4H_2	gelblich;
$(FeSO_4, ZnSO_4)_2$, SO_4H_2	rosenfarben.
$(CuSO_4, ZnSO_4)_2$, SO_4H_2	„
$(CuSO_4, CoSO_4)_2$, SO_4H_2	„
$(FeSO_4, CoSO_4)_2$, SO_4H_2	„
$(CuSO_4, NiSO_4)_2$, SO_4H_2	„

Mit den Sulfaten des Eisens und Kupfers erhält man ein rothes krystallinisches Doppelsalz $CuSO_4$, $FeSO_4 + 2H_2O$, welches das Krystallwasser erst bei einer ziemlich hohen Temperatur verliert und selbst durch rauchende Salpetersäure nicht oxydirt wird. Nach derselben Methode lassen sich noch die Salze $CuSO_4$, $MnSO_4 + H_2O$ und $CuSO_4$, $NiSO_4 + 3H_2O$ erhalten. Nimmt man die einfachen Salze statt der Mischungen, so bilden sich leicht die einfach und zweifach gewässerten Salze in krystallinischer Form z. B. $CoSO_4 + H_2O$, $NiSO_4 + 2H_2O$, $ZnSO_4 + H_2O$, $CuSO_4 + H_2O$. In concentrirter Schwefelsäure gelöst und gekocht erhält man die wasserfreien Salze krystallisirt, z. B. das $CoSO_4$ in hexagonalen Prismen mit aufgesetzter Doppelpyramide, welche besonders noch wegen ihrer röthlichen Farbe wie Quarz aussehen; das $NiSO_4$ in citrongelben ähnlich aussehenden Krystallen; das $CuSO_4$ in schön weiſsen Prismen.

E. Erlenmeyer (1) hat Seine Studien über *phosphors. Salze* (2) fortgesetzt. In Gemeinschaft mit O. Heinrich aus-

(1) Ann. Chem. **194**, 176. — (2) JB. f. 1877, 255.

geführte Versuche durch Auflösen von Eisen in Phosphorsäure zu dem *sauren Ferrophosphat* zu gelangen, ergaben, dafs sich fein gepulvertes Eisen unter stürmischer Gasentwicklung in 48 procentiger Phosphorsäure auflöst, aber die entstandene grasgrüne Lösung oxydirt sich so aufserordentlich leicht, dafs es nicht möglich ist, auf gewöhnlichem Wege daraus das Monoferrophosphat zu erhalten. Wird die frisch bereitete Lösung mit Wasser versetzt, so scheidet sich ein weifser amorpher Niederschlag aus, wird sie direct auf dem Wasserbad erhitzt, so trübt sie sich, wird aber auf Zusatz einiger Tropfen Phosphorsäure wieder klar. Beim Verdampfen auf dem Wasserbad bildet sich eine blaugraue Decke, unter der sich eine bräunlich gefärbte Gallerte abscheidet, die sich jedoch nach längerem Stehen in rosafarbene concentrische Krystallgruppen eines Ferriphosphats verwandelt. Im Exsiccator während der Winterkälte wird die grüne Lösung schon nach einigen Stunden mifsfarbig, nach 24 Stunden braun; aus der immer noch Eisenoxydul enthaltenden Flüssigkeit scheidet sich nach etwa 12 Tagen ein rosafarbiges kryptokrystallinisches Pulver aus, annähernd von der Zusammensetzung $(Fe_2)_2(PO_4H)_5(PO_4H_2)_2$; aus der inzwischen vollständig oxydirten roth gefärbten Mutterlauge schied sich nach einiger Zeit ein deutlich krystallinisches grauweifses Pulver ab, das als nicht vollkommen reines *Triferriphosphat* $Fe_2(PO_4)_2 + 4H_2O$ angesehen werden mufs. Während der Sommertemperatur verhält sich die Lösung des Eisens in Phosphorsäure im Exsiccator ähnlich wie auf dem Wasserbad. Eine Lösung von Eisen in doppelt so viel Phosphorsäure, als zur Bildung des Monophosphats nöthig wäre, trübt sich weder beim Verdünnen noch beim Erhitzen. Im Exsiccator über Schwefelsäure und einem Gemenge von Kalk und Eisenvitriol wird sie unter Aufnahme von Sauerstoff sehr bald roth. Die nach einigen Wochen am Boden der Schale ausgeschiedenen kleinen röthlichen Prismen hatten die Zusammensetzung $Fe_2(PO_4H_2)_4PO_4H + 4H_2O$, waren somit sehr nahe Monoferriphosphat. Ohne gänzlichen Ausschlufs der Luft lassen sich auf diese Weise überhaupt keine Ferrophosphate gewinnen

und es ist daher kaum zweifelhaft, daſs die von Debray (1) durch Kochen von Eisen mit Phosphorsäure erhaltene und für Diferrophosphat gehaltene krystallinische Ausscheidung nichts anderes als ein mit etwas Oxydulsalzlösung verunreinigtes Triferriphosphat gewesen ist. Die Darstellung des *Monoferrophosphats* $Fe_2(PO_4H_2)_4 + 4 H_2O$ gelingt erst, wenn alle Operationen vom Lösen bis zum Auswaschen mit Aether in einem luftfreien Wasserstoffstrom vorgenommen werden, was mittelst eines einfachen von Ihnen näher beschriebenen Apparats geschieht. Es ist ein fast vollkommen weiſses Krystallmehl, welches sich ohne Veränderung in mit Kohlensäure gefüllten Röhren aufbewahren läſst. An der Luft backt es zuerst teigig zusammen, wird dann fest und spröde, die Farbe ist zuerst deutlich blaugrau, dann weiſs mit einem Stich ins Rothe, wird dann wieder gleichmäſsig graublau, um sehr rasch wieder Rosafärbung anzunehmen, deren Intensität in dem Maſse zunimmt, als der Oxydulgehalt geringer wird. Nach etwa 6 Wochen ist es in ein Ferriphosphat $Fe_2O_3(P_2O_5)_2 + 8 H_2O$ übergegangen, das sich von dem Monoferrophosphat nur durch 1 Atom O mehr unterscheidet. Wenn man das Monoferrophosphat mit Wasser übergieſst, so löst es sich bis auf einen geringen Rückstand, oxydirt sich aber dabei sofort; absoluter Alkohol scheint in der Kälte nicht darauf zu wirken, wird es damit 5 Stunden gekocht, so färbt es sich dunkelblau, indem es in ein vollkommen oxydulfreies Ferriphosphat $(Fe_2)_3(PO_4H)_3(PO_4)_4 + 12^1/_2 H_2O$ verwandelt wird. — *Monoferriphosphat* $Fe_2(PO_4H_2)_6$ wurde von Ihm bei der raschen Verdampfung einer Lösung von frisch gefälltem Eisenoxydhydrat in Phosphorsäure erhalten; verdampft man dagegen unter einer Glocke über Schwefelsäure, so bildet sich immer das schon von Winckler (2) erhaltene *Monodiferriphosphat* $Fe_2O_3(P_2O_5)_2 + 8 H_2O$. Das Monoferriphosphat ist ein rosarothes, aus mikroskopischen rhombischen Tafeln bestehendes Krystallmehl, das in feuchter Luft zerflieſst unter Bildung des

(1) JB. f. 1860, 72. — (2) Buchner's Repert. 1831, 38, 197.

Winckler'schen Salzes. Uebergieſst man es mit Wasser, so entsteht eine schmutzig gelb gefärbte Ausscheidung von der Zusammensetzung $(Fe_2)_4(PO_4)_6(PO_4H)_3$, bringt man es in siedendes Wasser, so wird es immer heller und setzt sich schlieſslich als sandiges Pulver, annähernd von der Zusammensetzung des Triferriphosphats $Fe_2(PO_4)_2 + 4 H_2O$ zu Boden. Von combinirten Ferriphosphaten hat Erlenmeyer, auſser dem schon oben erwähnten Winckler'schen Salz, das in intensiv rosafarbenen kurzen quadratischen Prismen mit Kantenabstumpfung zu erhalten ist, sich an der Luft nicht verändert und gegen siedendes Wasser sich ähnlich dem Monoferriphosphat verhält, noch *Di-Triferriphosphate* dargestellt. Wird eine Lösung von $1 Fe_2O_3$ in $14 P_2O_5$ (48 Proc.) mit dem 21 fachen Volumen kalten Wassers versetzt, so scheidet sich ein graugelblicher Niederschlag, aus derselben Verbindung $(Fe_2)_3PO_4)_4(PO_4H)_3$ wie die beim Kochen des Monoferrophosphats mit Alkohol erhaltene bestehend, aus; beim Eingieſsen in die entsprechende Menge siedenden Wassers entstand $(Fe_2)_4(PO_4)_6(PO_3H)_3$; wird das Filtrat von diesem einige Zeit gekocht, so bildet sich wieder eine Ausscheidung $(Fe_2)_4(PO_4)_4(PO_3H)_6$; auf Zusatz von Alkohol zur obengenannten Lösung entsteht ein weiſser Niederschlag $(Fe_2)_4(PO_4)_2(PO_4H)_9$, der dem Diferriphosphat schon sehr nahe kommt. *Triferriphosphat* $Fe_2(PO_4)_2 + 4 H_2O$ bildet sich auſser nach der oben erwähnten Weise beim Kochen der Mono- und Diferriphosphate mit Wasser, wenn man Eisenoxydhydrat in 48 procentige Phosphorsäure einträgt. Es findet zuerst klare Lösung statt, bis zu einem Punkt, bei welchem sich das braune Oxyd nicht mehr löst, sondern in ein weiſses Pulver eben dieses Triferriphosphats sich verwandelt. *Monoaluminiumphosphat* $Al_2(PO_4H_2)_6$ scheidet sich beim Abdampfen einer Lösung von Trialuminiumphosphat in Phosphorsäure $(1 Al_2O_3 : 11 PO_4H_3)$ im Wasserbade als blendend weiſses Krystallmehl ab, das an der Luft zu einem Syrup zerflieſst und in wenig kaltem Wasser vollkommen klar löslich ist. Eine verdünnte Lösung scheidet beim Kochen ein weiſses Pulver aus, das sich beim Erkalten um so rascher wieder löst, je verdünnter die ursprüngliche Lösung gewesen ist. Beim Verdunsten

der Lösung von Trialuminiumphosphat im Schwefelsäureexsiccator entsteht ein vollkommen klarer Syrup, aus welchem durch eine kleine Menge Wasser eine geringe amorphe Ausscheidung erfolgt. Nachdem diese beseitigt und die klare Lösung wieder unter häufigen Umrühren einige Wochen im Exsiccator gestanden hatte, zeigten sich anfangs vereinzelt kleine sechsseitige Blättchen in der Flüssigkeit, welche letztere schliefslich zu einem festen weifsen Kuchen erstarrte. Mit Aether gereinigt erhält man ein blendend weifses Krystallmehl von einem *Mono-Dialuminiumphosphat* $Al_2(PO_4H_2)_4PO_4H + 2H_2O$, das durch kaltes Wasser wahrscheinlich in der Weise zersetzt wird, dafs Monoaluminiumphosphat und ein neues Mono-Dialuminiumphosphat $(Al_2)_2(PO_4H_2)_2(PO_4H)_5$ in Form eines kryptokrystallinischen Pulvers entsteht. — *Trialuminiumphosphat* $Al_2(PO_4)_2 + 4H_2O$ entsteht beim Kochen des sauren Salzes mit der 20fachen Menge Wasser als ein leicht zu Boden sinkendes kryptokrystallinisches und sich dadurch vortheilhaft von dem durch durch Fällen von Thonerde-Lösungen mit phosphors. Natron erhaltenen gelatinösen Niederschlag (1) unterscheidendes Pulver.

C. A. Burghardt (2) hat nachgewiesen, dafs *Eisenpyrite* beim längeren Erhitzen mit Wasser in zugeschmolzenen Röhren auf 120° in der Art zerlegt werden, dafs Ferro- und Ferrisulfat neben freier Schwefelsäure und Schwefelwasserstoff entsteht, und Er glaubt somit, dafs Schwefelwasserstoff und damit in Zusammenhang auch andere natürlich vorkommende Sulfide, wie Kupferglanz, Bleiglanz u. s. w., deren Entstehung man gewöhnlich auf eine Reduction der schwefels. Salze dieser Metalle durch organische Stoffe zurückzuführen pflegt, im Innern der Erde auch ohne die Gegenwart solcher reducirender Stoffe gebildet werden können.

Nach E. F. Smith (3) läfst sich *Chromeisenstein*, wenn nur möglichst fein gepulvert, durch mehrtägiges Erhitzen mit

(1) Vgl. Ludwig, JB. f. 1849, 280. — (2) Chem. News **37**, 49. — (3) Sill. Am. J. [3] **15**, 198.

Bromwasser auf 180° in zugeschmolzenen Röhren vollständig zersetzen. Der Zusatz einiger Tropfen Brom begünstigt die Zersetzung beträchtlich.

A. Gawalovski (1) hat eine eigenthümliche Art der *Aufbewahrung von fester Chromsäure* mitgetheilt. Ferner macht Er darauf aufmerksam, daſs eine concentrirte Lösung von Chromsäure auf Alkohol nur unmerklich einwirkt und daſs erst auf Zusatz eines Tropfens Schwefelsäure sofortige Bildung von Aldehyd und gänzliche Reduction der Chromsäure eintritt.

S. M. Jörgensen (2) ist es gelungen, durch Oxydation einer ammoniakalischen Lösung des Chromchlorürs $CrCl_2$, wobei sich die ursprünglich himmelblaue Flüssigkeit schön roth färbt, und Kochen der oxydirten Lösung mit Salzsäure ein *Chlorpurpureochromchlorid* $(Cr_2, 10 NH_3)Cl_2 . Cl_4$ darzustellen, das der entsprechenden Kobaltverbindung (siehe diesen Bericht S. 278) ganz analog zu sein scheint. Mit concentrirter Salpetersäure giebt es ein prachtvoll carminrothes *Chloronitrat* $(Cr_2, 10 NH_3)Cl_2 . 4 NO_3$, mit Kieselfluſssäure ein *Chloropurpureochromsiliciumfluorid* $(Cr_2, 10 NH_3)Cl_2 . 2 SiFl_6$, welches unter dem Mikroskop von der Kobaltverbindung nicht zu unterscheiden ist. Er glaubt ferner die Existenz von *Luteo-* und besonders von *Roseochromverbindungen* sicher annehmen zu dürfen.

J. Risler (3) hat, wie früher Gerber (4), die Chromite auch einige dem Chromeisenstein analoge *Manganite* durch Erhitzen eines innigen Gemenges von Kaliumpermanganat mit einem wasserfreien Metallchlorid bis zur Rothgluth und Auswaschen des entstandenen Products dargestellt. *Calciummanganit* $Mn_5O_{11}Ca$, schwarzes krystallinisches Product, leicht löslich in warmer Salzsäure, weniger in Salpetersäure. *Baryummanganit* $Mn_5O_{11}Ba$, dunkel olivengrünes, Krystallflitter einschlieſsendes Pulver, im Verhalten gegen Säuren der Calciumverbindung ähnlich. *Strontiummanganit* $Mn_5O_{11}Sr$, schwarzes weniger kry-

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1878, 179. — (2) J. pr. Chem. [2] **18**, 248. — (3) Bull. soc. chim. [2] **30**, 110. — (4) JB. f. 1877, 259.

stallinisches Pulver, in Salzsäure und Salpetersäure gleich löslich. *Zinkmanganit* $Mn_5O_{11}Zn$, dunkelrothbraune aus zahlreichen Krystallen bestehende Masse. *Bleimanganit* $Mn_5O_{11}Pb$, schwarzes deutlich krystallinisches, dichtes, von concentrirten Säuren unangreifbares, in Königswasser lösliches Pulver.

Th. Morawski und J. Stingl (1) haben die *Manganverbindungen* näher untersucht, welche bei der Oxydation verschiedener Körper durch *Kaliumpermanganat* unter Ausschlufs einer Mineralsäure entstehen. Sie fanden, dafs hierbei constant die Verbindung $Mn_4KH_3O_{10}$ sich bildet, so dafs die verschiedenen Oxydationsprocesse durch einfache Reactionsgleichungen ausgedrückt werden können, z. B. die Oxydation von Rhodankalium:

$$3\,KCNS + 4\,K_2Mn_2O_8 + 3\,H_2O = 2\,Mn_4KH_3O_{10} + 3\,KCNO + 3\,K_2SO_4\,;$$

von Alkohol :

$$3\,C_2H_6O + 2\,K_2Mn_2O_8 = Mn_4KH_3O_{10} + 3\,C_2H_3O_2K + 3\,H_2O\,;$$

von Oxalsäure :

$$12\,C_2O_4H_2 + 4\,K_2Mn_2O_8 = 2\,Mn_4KH_3O_{10} + 3\,K_2CO_3 + 21\,CO_2 + 9\,H_2O;$$

von Glycerin :

$$12\,C_3H_8O_3 + 28\,K_2Mn_2O_8 = 14\,Mn_4KH_3O_{10} + 21\,KCO_3 + 15\,CO_2 + 27\,H_2O.$$

Das constante Auftreten der Verbindung $Mn_4KH_3O_{10}$ veranlafst Sie, auch dem Kaliumpermanganat die Formel $Mn_4K_4O_{16}$ zu geben und darin 6 Sauerstoffatome weniger fest gebunden anzunehmen. Sie betrachten als Stützen dieser Annahme: 1) die von Rammelsberg (2) aufgefundene und auch von Ihnen bestätigte Thatsache, dafs beim Glühen von Kaliumpermanganat die Verbindung $K_2Mn_2O_5$ resp. $K_4Mn_4O_{10}$ entsteht, welche als das Kaliumsalz der obigen Verbindung betrachtet werden darf, und auch, wie Sie zeigen, durch Behandlung mit Wasser in diese übergeht; 2) die Thatsache, dafs die bei der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Chamäleon und langsamen Zusatz von Wasser oder bei der Einwirkung von Kaliumpermanganat auf Manganchlorür entstehende Verbindung $Mn_8H_4O_8$

(1) J. pr. Chem. [2] 18, 78. — (2) JB. f. 1875, 212.

beim Trocknen bei 100° in den Körper $Mn_4H_2O_9$ oder durch Erwärmen mit Kalihydrat in die Verbindung $Mn_4KH_3O_{10}$ übergeht; 3) dafs in dieser Verbindung bei der Digestion mit Chlorbaryum oder Silbernitrat das Kalium durch die äquivalente Menge der betreffenden Metalle ersetzt werden kann; 4) endlich, dafs auch die Formel der Psilomelane Mn_3O_5 resp. Mn_6O_{10}, d. h. $Mn_4H_4O_{10}$, in welchen die vier Wasserstoffatome durch zwei Manganatome ersetzt sind, den Bildungsverhältnissen dieser Körper entspricht.

Fr. Jones (1) hat über die Einwirkung verschiedener *Reductionsmittel auf Kaliumpermanganat* Versuche angestellt. Freier *Wasserstoff* zersetzt die neutralen Lösungen des Permanganats gemäfs der Gleichung :

$$2\,KMnO_4 + 4\,H_2 = Mn_2O_3 + 2\,KHO + 3\,H_2O.$$

Erwärmung beschleunigt die Reaction; ein Zusatz von Alkali verlangsamt dieselbe, indem zuerst ein Manganat gebildet wird. In mit Schwefelsäure angesäuerten Lösungen findet eine ähnliche Zersetzung statt. *Ammoniak* wirkt nach der Gleichung :

$$8\,KMnO_4 + 8\,NH_3 = 4\,Mn_2O_3 + KNO_3 + KNO_2 + 6\,KHO + 9\,H_2O + 3\,N_2.$$

Phosphorwasserstoff nach der Gleichung:

$$6\,KMnO_4 + 4\,PH_3 = 3\,Mn_2O_3 + 2\,KHPO_3 + 2\,KH_2PO_3 + 3\,H_2O$$

und

$$2\,KMnO_4 + PH_3 = Mn_2O_3 + K_2HPO_4 + H_2O.$$

Arsen- und Antimonwasserstoff in ähnlicher Weise:

$$2\,KMnO_4 + AsH_3 = Mn_2O_3 + K_2HAsO_4 + H_2O$$

$$2\,KMnO_4 + SbH_3 = Mn_2O_3 + K_2HSbO_4 + H_2O$$

darauf ein. Die erste Einwirkung der überschüssigen *Oxalsäure* auf Permanganat besteht in der Bildung von Mangan- und Kaliumoxalat und Kohlensäure; auf weiteren Zusatz von Chamäleonlösung scheidet sich Manganoxyd ab und Kohlensäure sowie Sauerstoff wird entwickelt. Werden starke Lösungen von *Manganchlorür* und Permanganat mit einander gemischt, so

(1) Chem. News **37**, 36; Chem. Soc. J. **33**, 95.

scheidet sich Manganoxyd ab und Chlor- und Sauerstoff werden entwickelt. Verdünnte Lösungen entwickeln nur Sauerstoff aber kein Chlor. Auch beim Vermischen von Eisenoxydul- oder Mangansulfat entweicht Sauerstoff. Howard bemerkt dazu, dafs mit der angegebenen Zersetzung durch Ammoniak die Existenz des Ammoniumpermanganats, eines explosiven Salzes, welches auf der Pariser Weltausstellung 1867 gezeigt wurde, im Widerspruch stehe.

J. A. Wanklyn und W. Cooper (1) haben die oxydirende Wirkung einer stark alkalischen Lösung von *Kaliumpermanganat* auf einige Gase näher untersucht. *Stickoxyd* wird schon bei gewöhnlicher Temperatur lebhaft absorbirt und die Lösung unter Abscheidung von Manganhyperoxydhydrat entfärbt. Auf *Stickoxydul* und *Stickstoff* ist dagegen die alkalische Chamäleonlösung selbst bei 100° ohne Einwirkung. *Kohlenoxyd* wird angegriffen, wenn auch langsamer und weniger vollständig als das Stickoxyd. Auch freier Wasserstoff wird absorbirt und oxydirt.

W. W. Fisher (2) hat die Producte näher untersucht, welche bei der Einwirkung von starker Salzsäure auf Manganhyperoxyd und Manganoxyd entstehen. Werden die genannten Oxyde bei gewöhnlicher Temperatur mit überschüssiger starker Salzsäure behandelt, so entstehen braune Lösungen, in denen ein höheres Chlorid des Mangans, wahrscheinlich *Mangantetrachlorid* $MnCl_4$ enthalten ist, das sich übrigens sehr rasch in freies Chlor und Manganchlorür umsetzt. Durch Wasser werden diese Lösungen unter Abscheidung von Manganhyperoxydhydrat zerlegt. Da ein grofser Ueberschufs an Salzsäure oder alkalischen Chloriden das Mangantetrachlorid beständiger zu machen scheint, so ist es wahrscheinlich, dafs das Tetrachlorid wie das Platinchlorid nur in Verbindung mit Salzsäure existirt.

Nach G. Vortmann (3) bildet sich beim Zusammenbringen

(1) Phil. Mag. [5] **6**, 288. — (2) Chem. Soc. J. **33**, 409; Chem. News **37**, 270. — (3) Ber. 1878, 2181.

von pyrophosphorsaurem Natron mit *Luteokobaltsalzen* zuerst die Verbindung $(Co_2, 12 NH_3) . P_4O_{13}(ONa)_2$, die erst nach langem Auswaschen mit heifsem Wasser Natron abgiebt und in die von Braun (1) als $3(12 NH_3 . Co_2O_3) + 5 P_2O_5 + 40 H_2O$, von Gibbs (2) als $Co_2(NH_3)_{12} . P_4O_{13}(OH)_2 + 5 H_2O$ zusammengesetzt angenommene, in zarten röthlichen Blättchen krystallisirende Verbindung übergeht. Pyrophosphors. Kali erzeugt in Luteokobaltsalzen eine milchige Flüssigkeit, aus der sich nach einiger Zeit gelbe ölartige Tropfen, die bisweilen krystallinisch erstarren, abscheiden. Pyroantimons. Kali giebt einen ebenfalls kaliumhaltigen blätterig-krystallinischen Niederschlag.

S. M. Jörgensen (3) hat als ersten Abschnitt einer gröfseren Untersuchung über die Chemie der Kobaltammoniakverbindungen Seine Resultate über die *Purpureokobaltsalze* veröffentlicht, worin Er zeigt, dafs dieselben in viele Gruppen zer fallen, welche dadurch charakterisirt sind, dafs sie zwei Aequivalente elektronegatives Radical fester gebunden enthalten, so dafs Chloro-, Bromo-, Nitratopurpureosalze u. s. w. entstehen. Auch die von Gibbs und Genth (4) dargestellten Xanthokobaltsalze dürften danach als Nitropurpureosalze aufzufassen sein. Seine Untersuchung erstreckt sich zunächst auf die *Chloropurpureokobaltsalze*. *Saures Chloropurpureokobaltsulfat* $[(Co_2, 10NH_3)Cl_2]_2SO_4, (SO_4H)_6$ wird durch Zusammenreiben von 1 Mol. Purpureochlorid mit etwa 12 Mol. concentrirter Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur und Behandeln der Masse, nachdem die starke Salzsäureentwicklung aufgehört hat, mit 40 ccm. Wasser von 70° auf je 5 g des angewandten Purpureochlorids dargestellt. Es löst sich hierbei fast alles und die rasch filtrirte Flüssigkeit scheidet beim Erkalten lange dunkelviolete Prismen, welche durch Absaugen und Abspülen mit etwas Alkohol rein erhalten werden können. Es decrepitirt beim Erhitzen und wird durch Wasser oberflächlich unter Bildung des neutralen Sulfates zer-

(1) JB. f. 1862, 205. — (2) JB. f. 1875, 213; f. 1876, 251. — (3) J. pr. Chem. [2] **18**, 209. — (4) JB. f. 1857, 227.

setzt. Silbernitrat scheidet erst beim Erwärmen Chlorsilber, jedoch nicht ganz vollständig ab, mit kohlens. Alkalien läfst es sich längere Zeit, ohne Kobaltoxydhydrat abzuscheiden kochen, es wird auch nicht durch oxals. Ammoniak gefällt. Salzsäure erzeugt sogleich einen Niederschlag von Purpureochlorid; Kieselflufssäure fällt *Chloropurpureokobaltsiliciumfluorid;* Platinchlorid fällt *Chloropurpureokobaltplatinchlorid.* *Normales Chloropurpureokobaltsulfat* $(Co_2, 10\,NH_3)Cl_2 . 2\,SO_4 + 2\,H_2O$. Bildet sich beim Behandeln des Purpureochlorids mit der Hälfte der oben angegebenen Menge Schwefelsäure und Lösen der Masse in so viel Wasser, dafs die Abscheidung der Krystalle erst nahe dem völligen Erkalten beginnt. Purpurrothe anscheinend rhombische Krystalle, welche an der Luft, schneller über Schwefelsäure oder beim Uebergiefsen mit heifsem Wasser verwittern. Findet die Abscheidung der Krystalle bei höherer Temperatur statt, so werden wasserfreie, schwarze, nicht verwitternde Octaëder erhalten. Es löst sich in etwa 130 Thln. Wasser von 15°. *Chloropurpureokobaltnitrat* $(Co_2, 10\,NH_3)Cl_2 . 4\,NO_3$. Wurde entweder durch Fällen der Lösung des normalen Sulfats mit überschüssiger Salpetersäure oder beim Zerreiben des Purpureochlorids mit Wasser und wenig verdünnter Schwefelsäure und Filtriren der heifsen Flüssigkeit in überschüssige, eiskalte, starke Salpetersäure erhalten. Krystallinischer violetrother Niederschlag, schwer in kaltem (1 Thl. in etwa 80 Thln. Wasser von 15°), ziemlich leicht in heifsem Wasser löslich und daraus umkrystallisirbar, wird jedoch bei längerem Erwärmen leicht in Roseosalz übergeführt. Ein *Chloropurpureokobalthydrat* scheint nicht zu existiren. Wird das Sulfat mit Barythydrat zusammengerieben, so wird eine tiefrothe Lösung erhalten, welche aber ein Gemenge von Roseokobaltchlorid und Roseokobalthydrat zu sein scheint. *Chloropurpureokobaltbromid* $(Co_2, 10\,NH_3)Cl_2 . Br_4$ kann durch Fällen des normalen Sulfats oder Nitrats mit concentrirter Bromnatriumlösung oder durch Einfliefsenlassen der mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung des Purpureochlorids in starke Bromwasserstoffsäure, oder endlich durch Fällen des Chlorpurpureocarbonats mit Bromwasserstoffsäure erhalten

werden. Gleicht dem Purpureochlorid sehr, ist jedoch mehr violetroth, es löst sich in 214 Thle. Wasser von 14,3°. *Chloropurpureokobaltjodid* (Co_2, 10 NH_3)Cl_2 . J_4, wird in ähnlicher Weise wie das Bromid als violetter Niederschlag gefällt, der sich aus jodwasserstoffhaltendem Wasser umkrystallisiren läſst und dann dunkelbräunlich violete, millimetergroſse Octaëder bildet. Es löst sich in etwa 15 Thle. Wasser von 15° und giebt mit Jod ein in metallglänzenden braunen Nadeln krystallisirendes, jedoch kaum rein zu erhaltendes Superjodid. *Chlorpurpureokobaltquecksilberchlorid* (Co_2, 10 NH_3)Cl_2 . Cl_4 . 6 $HgCl_2$, das schon von Claudet (1) erhaltene schwer lösliche Doppelsalz bildet sich auch bei der Einwirkung von Natriumquecksilberchlorid auf Purpureochlorid. Das von Gibbs (2) beschriebene Salz mit 4 Mol. $HgCl_2$ gehört in der That, wie Gibbs vermuthete, der Roseoreihe an. *Chloropurpureokobaltquecksilberbromid* [(Co_2, 10 NH_3)Cl_2]$_2$$Br_8$. 9 $HgBr_2$, durch Versetzen der warmen angesäuerten Lösung des Purpureochlorids oder des Chloronitrats mit wässerigem Natriumquecksilberbromid in violettrothen, rectangulären, wasserfreien Nadeln zu erhalten. *Chloropurpureokobaltquecksilberjodid* (Co_2, 10 NH_3)Cl_2 . 4 HgJ_3, wird wie die vorhergehende Verbindung in braungelben Nadeln erhalten. Versetzt man die Lösung des Chloronitrats reichlich mit Jodkaliumlösung und dann mit wässerigem Kaliumquecksilberjodid, so entsteht zunächst kein Niederschlag, nach einiger Zeit scheiden sich aber braune glänzende, ziemlich breite Blätter der Verbindung (Co_2, 10 NH_3)Cl_2 . J_4 . 2 HgJ_2 aus. *Chloropurpureokobaltplatinbromid* Co_2, 10 NH_3)Cl_2 . ($PtBr_6$)$_2$, die lauwarme Lösung des Chloronitrats giebt mit Platinbromid einen glänzenden gelbbraunen krystallinischen, aus mikroskopischen rectangulären Tafeln bestehenden Niederschlag. Die auf Zusatz von Zinnchlorid oder Ammoniumzinnchlorid zu den Lösungen des Purpureochlorids oder Chlornitrats entstehende und von Gibbs und Genth für ein Zinndoppelsalz gehaltene krystallinische Fällung enthält nur Spuren

(1) JB. f. 1851, 361. — (2) JB. f. 1875, 213; f. 1876, 251.

von Zinn und besteht aus reinem Purpureochlorid. Analog besteht auch der auf Zusatz von Kaliumzinnbromid erhaltene Niederschlag aus Chlorobromid. *Chloropurpureokobaltsiliciumfluorid* $(Co_2, 10 NH_3)Cl_2 . 2 SiFl_6$, wird am besten durch Eingießsen der kalten Lösungen der verschiedenen Chloropurpureosalze in überschüssige Kieselflufssäure in diamantglänzenden, violettrothen, rhombischen, Dichroïsmus zeigenden Blättern mit stumpfen Winkeln von 105,75 bis 106,25 erhalten. Wegen seiner Schwerlöslichkeit dient es nicht blos als Kennzeichen der Chloropurpureosalze, sondern auch zur Nachweisung kleiner Mengen Kieselsäure neben viel Flufssäure. *Chloropurpureokobaltpikrinat,* prachtvolle gelbe spitze Nadeln, welche sich durch überschüssige Pikrinsäure in Purpureochloridlösungen bilden. *Chloropurpureokobaltdithionat* $(Co_2, 10 NH_3)Cl_2 . 2 S_2O_6$, violett glänzende rectanguläre Prismen, durch Eingiefsen der lauwarmen Chloronitratlösung in unterschwefels. Natron zu erhalten. *Chloropurpureokobalthyposulfit* $(Co_2, 10 NH_3)Cl_6 . 2 S_2O_3$. Wie das vorhergehende Salz mittelst unterschwefligs. Natrons darstellbar. Bräunlich rothe Krystalle mit scharf begrenzten Flächen der rhombischen Combinationen $\infty P . P\infty$. *Chloropurpureokobaltchromat* $(Co_2, 10 NH_3)Cl_2.(CrO_4)_2$, ziegelrothes fleischfarbenes Pulver. *Dichromat* $(Co, 10 NH_3)Cl_2. (Cr_2O_7)_2$, lange schmale, schief abgeschnittene, fast goldglänzende röthlichgelbe Blätter. *Chloropurpureokobaltcarbonat* $(Co_2, 10 NH_3)Cl_2 . (CO_3)_2 + 9 H_2O$. Wird durch Behandeln von Purpureochlorid mit frisch gefälltem Silbercarbonat und rasches Versetzen des tiefkirschrothen Filtrats mit Alkohol in violettrothen, gewöhnlich rectangulären glänzenden Blättern erhalten, welche aufserordentlich rasch verwittern. Beim Auflösen des verwitterten Salzes in wenig Wasser und Zusatz von Weingeist, bis zur bleibenden Trübung, wurde einmal ein aus dunkelviolettrothen kurzen, 4 bis 6 seitigen Prismen bestehender Niederschlag eines Salzes mit 1 Mol. H_2O erhalten. Es scheint ferner auch ein saures Salz zu existiren. *Chloropurpureooxalat* $(Co_2, 10 NH_3)Cl_2.(C_2O_4)_2$, wurde zuerst von Gibbs und Genth dargestellt, aber für chlorfrei gehalten. Rectanguläre Prismen häufig zu besenförmigen Aggregaten vereinigt. *Saures Chloro-*

purpureokobalttartrat $(Co_2, 10 NH_3)Cl_2 . (C_4H_5O_6)_4 + 5 H_2O$, wird durch Uebersättigen des Chlorocarbonats mit Weinsäure oder durch Behandeln des Purpureochlorids mit Silbertartrat dargestellt. Lange glänzende violetrothe, schief abgeschnittene Nadeln. *Chloropurpureokobaltpyrophosphat, saures* $(Co_2, 10 NH_3)Cl_2 . (P_2O_7H_2)_2$. Man versetzt das Chloronitrat mit saurem pyrophosphors. Natron oder mit Pyrophosphorsäure allein und fällt mit Weingeist. Violettrothe glänzende, farrenkrautähnlich zusammengewachsene Nadeln. Das normale Salz $(Co_2, 10 NH_3)Cl_2 . P_2O_7 + H_2O$, wird in ähnlicher Weise mittelst neutralen Pyrophosphats erhalten. Lange dünne violettrothe Nadeln, deren Krystallwassergehalt im lufttrockenen Zustande zwischen 3 bis 4 Mol. schwankt. *Chloropurpureokobaltdiphosphorpentamolybdat, saures* $(Co_2, 10 NH_3)Cl_2 . (5 MoO_3, 2 PO_4H)$, wird durch Fällen einer kalten Lösung von Purpureochlorid mit einer kalten Lösung von Molybdänsäure in überschüssiger Phosphorsäure als rosarother krystallinischer Niederschlag erhalten. Das normale Ammoniumsalz $(Co_2, 10 NH_3)Cl_2 . (5 MoO_3, 2 PO_4NH_4)$, wird ebenso nur unter Anwendung des leicht löslichen diphosphorpentamolybdäns. Ammons dargestellt.

A. Descamps (1) hat das *Kobaltocyankalium* in tief amethystblauen Krystallen dargestellt. Es entsteht, wenn man den durch Fällen einer kalten Lösung von Kobaltchlorür mit Cyankalium erhaltenen bräunlichrothen Niederschlag von Kobaltcyanür in einem Ueberschufs einer auf 0° abgekühlten Cyankaliumlösung auflöst und mit kaltem Alkohol verdünnt, worauf sich am andern Tag das Doppelcyanid in violetten Blättchen ausscheidet. Das Salz ist sehr veränderlich und wird bald roth, am besten läfst es sich unter 95procentigem Alkohol aufbewahren. Mit einer grofsen Menge Wasser gemischt wird es unter Bildung von Kobaltcyanür zersetzt, mit wenig Wasser giebt er eine tiefrothe Lösung, mit Bleilösung einen orangegelben Niederschlag von Bleikobaltocyanid;

(1) Compt. rend. 87, 1039.

mit Kobaltlösung einen tiefgrünen Niederschlag einer Kobaltkaliumverbindung des Kobaltocyans.

A. Baubigny (1) hat ein dem Magneteisenstein analog zusammengesetztes *Nickeloxyduloxyd* Ni_3O_4 dargestellt. Es bildet sich leicht, wenn man Nickelchlorür über 350° bis gegen 440° erhitzt und einen Strom von Sauerstoff darüber streichen läfst. Das Product nimmt eine schwärzliche Farbe an, es entweicht Chlor und es tritt ein erheblicher Gewichtsverlust ein. Noch rascher vollzieht sich die Reaction, wenn man statt trockenen feuchten Sauerstoff anwendet, weil sich in diesem Fall Salzsäuregas entwickeln kann. In wenigen Stunden ist das Chlorür in einen grauen metallisch aussehenden Körper verwandelt, welcher unter dem Mikroskop Krystalle von der Form des Spinells erkennen läfst. Es besitzt keine magnetische Eigenschaften und wird auch von einem Magnet nicht angezogen; beim Lösen in Salzsäure entwickelt es Chlor; bei sehr hoher Temperatur verliert es 6,6 Proc. Sauerstoff und geht in Nickeloxydul über, das auf diese Weise gebildete Nickeloxydul ist nicht mehr im Stande Sauerstoff aufzunehmen und in ein höheres Oxyd überzugehen, wodurch sich der Umstand erklärt, warum das Nickel oder seine Salze bei höherer Temperatur oxydirt, immer nur Nickeloxydul gegeben haben.

G. Brügelmann (2) hat, wie früher (3) die Oxyde des Calciums, Strontiums und Baryums, nun auch das *Zinkoxyd* im krystallisirten Zustande durch Erhitzen des salpeters. Zinks dargestellt. Es bildet schöne glänzende hemimorphe Pyramiden des hexagonalen Systems von weifser oder schwach gelblicher Farbe. Es unterscheidet sich von dem amorphen Oxyd dadurch, dafs es von Lösungsmitteln viel schwieriger als dieses angegriffen wird. Das spec. Gewicht des krystallisirten Oxydes wurde gleich 5,782 bei 15° bestimmt.

J. Thomsen (4) theilt einige Beobachtungen über *Zink-*

(1) Compt. rend. **87**, 1082. — (2) Ann. Phys. [2] **4**, 283. — (3) JB. f. 1877, 243 und dieser Bericht S. 238. — (4) Ber. 1878, 2044.

sulfhydrat mit. Wenn man eine verdünnte Lösung von Zinksulfat mit einer äquivalenten Menge einer Schwefelnatriumlösung versetzt, so wird alles Zink niedergeschlagen; der Niederschlag ist wasserhaltiges Schwefelzink. Wenn man eine äquivalente Menge von Natriumsulfhydrat anwendet, so ist die Fällung ebenfalls vollständig, die Lösung reagirt schwach sauer, der Niederschlag ist wahrscheinlich Zinksulfhydrat. Wenn man dagegen die Zinklösung mit dem doppelten Aequivalent von Natriumsulfhydrat versetzt, so erhält man eine klare schwach opalisirende Flüssigkeit, welche sowohl mit Natron als mit Säuren einen Niederschlag von Zinksulfhydrat giebt. Das Verhalten des Natriumsulfhydrats gegen Zinklösungen ist demnach ganz analog mit demjenigen des Natronhydrats.

A. Kupffer (1) macht darauf aufmerksam, daſs das käuflich zu erhaltende *übermangans. Zink* (Zincum hypermanganicum), welches gewöhnlich durch Zersetzung von Kaliumpermanganat mit Zinksiliciumfluorid bereitet werde, durch seine Zersetzlichkeit sich auszeichne, und daſs der einzige Weg ein reines Präparat zu erhalten, in der Darstellung von übermangans. Baryt und Zersetzung desselben mit schwefels. Zink bestehe.

T. A. Readwin (2) theilt einen weiteren Fall einer spontanen Formänderung (3) mit, welchen Er an einem Stück *Cadmiummetall*, das sich in einer fest verschlossenen und versiegelten Flasche befand, beobachtet hatte.

A. und G. Denegri (4) empfehlen Galmei von Oneta, Provinz Bergamo, zur Darstellung von *Indium*.

P. Schützenberger (5) hat bei der Elektrolyse verschiedener Kupferlösungen, am besten einer 10 procentigen Kupferacetatlösung, eine *allotropische Modification des Kupfers* aufgefunden. Man läſst die Kupferlösung vorher einige Minuten kochen, um sie schwach basisch zu machen, und zerlegt sie durch einen Strom von 2 Bunsen'schen oder 3 Daniell'schen

(1) Russ. Zeitschr. Pharm. 1878, 481. — (2) Chem. News **37**, 172. — (3) JB. f. 1877, 301. — (4) Ber. 1878, 1249 (Corresp.). — (5) Compt. rend. **86**, 1265.

Elementen. Das die negative Elektrode bildende Platinblech wird in einer Entfernung von 3 bis 4 cm parallel mit der positiven Kupferplatte angebracht; seine Dimensionen dürfen etwas kleiner sein, als die der positiven Elektrode. In diesem Fall bedeckt sich die der positiven Elektrode zugewendete Seite des Platins mit einer Schicht allotropischen Kupfers, während die andere Seite eine weniger dichte Ablagerung von gewöhnlichem Kupfer erhält. Die neue Modification ist weniger roth als das gewöhnliche Kupfer und so aufserordentlich spröde, dafs sie sich in einem Achatmörser zum feinsten Pulver zerreiben läfst. Ihr spec. Gewicht, das sich wegen der grofsen Oxydirbarkeit nur annähernd bestimmen läfst, liegt zwischen 8,0 und 8,2, während das des gewöhnlichen Kupfers 6,9 ist. Es ist aufserordentlich oxydirbar, die von dem Platin abgelösten Platten irisiren schon in wenigen Minuten in allen Nüancen und nehmen schliefslich eine tief indigblaue Farbe an. Im gepulverten Zustand verwandelt es sich schon nach kurzer Zeit in schwarzes Kupferoxyd. Charakteristisch ist sein Verhalten gegen eine mit dem 10 fachen Gewichte Wasser verdünnte Salpetersäure. War es oberflächlich oxydirt, so wird es zuerst blank und wird dann unmittelbar unter Entwicklung von *Stickoxydul* angegriffen, während es sich gleichzeitig mit einem schwarzen Ueberzug bedeckt. Beim Erhitzen oder durch längere Berührung mit verdünnter Schwefelsäure wird es in die gewöhnliche Modification verwandelt, wobei manchmal eine bemerkbare Wärmeentwicklung stattfindet. Dabei entbindet sich beim Erhitzen im Vacuum oder im Kohlensäurestrom kein Wasserstoff, so dafs die veränderten Eigenschaften des Kupfers nicht etwa einer Beimengung von Kupferhydrür oder eingeschlossenem Wasserstoff zuzuschreiben sind. Auch andere Metalle lassen sich durch Elektrolyse passender Lösungen in eigenthümlichen Allotropien erhalten. So erhielt Er (1) bei der Elektrolyse einer alkalischen Bleilösung eine Modification des Bleies, welche sich schon nach

(1) Compt. rend. **86**, 1897.

weniger als einer Stunde in gelbes krystallinisches Bleioxyd verwandelt hatte.

G. S. Johnson (1) hat zur Erklärung der abweichenden Angaben, welche von verschiedenen Beobachtern über die *Aufnahme von Wasserstoff durch glühendes Kupfer* gemacht worden sind, eine gröfsere Reihe von Versuchen ausgeführt, aus denen hervorgeht, 1) dafs das hydrogenisirte Kupfer fast allen Wasserstoff im Vacuum oder bei der Rothglühhitze zurückhält, 2) dafs dasselbe Metall unter verschiedenen Bedingungen verschiedene Quantitäten Wasserstoff einzuschliefsen vermag. Die hierdurch veranlafsten Irrthümer vermeidet man am besten, wenn man nach Thudichum (2) das reducirte Metall vorher einige Zeit im Kohlensäurestrom glüht. Nach Ihm nimmt auch glühendes Kupferoxyd Kohlensäure auf, welche erst beim Schmelzen des ersteren entweicht.

O. Loew (3) kam veranlafst durch die Thatsache, dafs eine Auflösung von Kupferoxydhydrat in Ammoniak eine reichliche Menge von salpetriger Säure bildet, auf die Vermuthung, dafs das *Kupferoxyd-Ammoniak als Oxydationsmittel* manchen Körpern gegenüber fungiren könne. Er fand auch in der That, dafs durch dieses Reagens manche Körper, besonders stickstoffhaltige organische, weitgehende Veränderungen erfahren.

S. Pickering (4) hat die Einwirkung der *Schwefelsäure auf Kupfer* näher untersucht. Nach Ihm sind es nur zwei primäre Reactionen, welche gleichzeitig stattfinden. Nach der ersten bildet sich Kupfersulfat und schweflige Säure :

$$\text{I.}\quad Cu + 2\,H_2SO_4 = CuSO_4 + 2\,H_2O + SO_2,$$

eine Reaction, welche sich wahrscheinlich aus den zwei Phasen :

$$\text{a)}\quad Cu + H_2SO_4 = CuSO_4 + H_2\,;$$
$$\text{b)}\quad H_2 + H_2SO_4 = SO_2 + 2\,H_2O$$

zusammensetzt. Nach der zweiten bildet sich Kupfersulfür neben Kupfersulfat :

(1) Chem. News **37**, 271. — (2) JB. f. 1876, 966. — (3) J. pr. Chem. [2] **18**, 298. — (4) Chem. Soc. J. **33**, 112; Chem. News **37**, 36.

II. $5\,Cu + 4\,H_2SO_4 = Cu_2S + 3\,CuSO_4 + 4\,H_2O$.

Andere Producte, welche sich hierbei bilden, sind durch die secundäre Wirkung der Schwefelsäure auf das Kupfersulfür veranlafst. Die Einwirkung beginnt bei 19° und nimmt sehr rasch mit steigender Temperatur zu; doch findet erst bei 130° eine wahrnehmbare Gasentwicklung statt. Das entwickelte Gas enthält weder Sauerstoff noch Wasserstoff noch eine Spur von Schwefelwasserstoff. Das Kupfersulfür scheidet sich auf dem Metall selbst und nicht in der Flüssigkeit ab, es besitzt keine krystallinische Structur, sondern ist vollkommen amorph, es wird weder beim Liegen an der Luft noch beim Trocknen bei 100° oxydirt und unterscheidet sich dadurch wesentlich von dem durch Fällen mit Schwefelwasserstoff erhaltenen Kupfersulfid. Der Einflufs der Temperatur auf die Reaction wurde von Ihm durch zahlreiche Versuche bei verschiedenen Temperaturen festgestellt. Es mögen hier folgende Erwähnung finden. Bei 19° werden 0,0003 Proc. Kupfer, bei 100° 0,104 Proc., bei 150° 2,31 Proc. in einer Minute, bei 220° 70,57 Proc. in einer halben Minute und bei 270° 100 Proc. in wenigen Secunden gelöst. Das Verhältnifs zwischen gebildetem Sulfür und Sulfat ist bei niederen Temperaturen wie 2 : 3, bei höheren Temperaturen scheint weniger Sulfür gebildet zu werden. Zur Aufklärung der secundären Reactionen hat Er noch das Verhalten der concentrirten Schwefelsäure gegen Kupfersulfid und -sulfür näher untersucht. Das erstere wird nach der Gleichung :

$$CuS + 2\,H_2SO_4 = CuSO_4 + SO_2 + S + H_2O$$

das letztere nach der Gleichung :

$$Cu_2S + 2\,H_2SO_4 = CuS + CuSO_4 + SO_2 + 2\,H_2O$$

angegriffen. Aus experimentellen und theoretischen Gründen zieht Er den Schlufs, dafs die Bildung des Kupfersulfürs weder durch den den nascirenden Wasserstoff, noch durch Schwefelwassersoff, noch durch die Verbindung des Metalls mit freiem Schwefel, sondern durch eine directe Wirkung des Kupfers auf den Schwefel der Schwefelsäure erfolge. In einigen Fällen wurde auch die Bildung eines Sublimats von Schwefel beobachtet. Dasselbe entstand jedoch immer

nur nach vollständiger Lösung des Kupfers und rührte daher jedenfalls von dem bei der Zersetzung des Kupfersulfids auftretenden Schwefel her, welcher sich an den Wänden des Gefäfses hinaufgezogen hatte. Auch der Einflufs des galvanischen Stroms auf diese Reactionen wurde untersucht. Bildete das Kupfer die positive Elektrode, so löste es sich rascher und bildete mehr Sulfür, bildete es die negative Elektrode so entstand mehr Kupfersulfat. Bezüglich des mit andern Metallen verunreinigten Kupfers wurde beobachtet, dafs dieses sich rascher löste und dafs gewöhnlich beide Sulfide entsprechend der rascheren Bildung von Sulfür und seiner darauf folgenden Zersetzung durch die Schwefelsäure entstehen. Schliefslich wurde noch die Wirkung verdünnterer Säuren untersucht und gezeigt, dafs schon eine Säure $H_2SO_4 + 2\,H_2O$ keine Wirkung mehr auf reines Kupfer ausübt.

Fr. Kessel (1) hat Seine (2) Untersuchungen über die Bildung von *Doppelsalzen des unterschwefligs. Kupferoxyduls* fortgesetzt. Es ist Ihm gelungen das gelbe Salz in der von Siewert (3) gegebenen Zusammensetzung $Cu_2S_2O_3$, $Na_2S_2O_3$, CuS nur von anderem Wassergehalt zu erhalten, wenn man dafür Sorge trägt, dafs während des Ausscheidens durch Hineinwerfen von Schnee die Temperatur auf 0° gehalten wird. Er findet ferner, dafs das Verhältnifs, in welchem die beiden Salze auf einander reagiren, nicht das von Siewert angegebene $5S_2O_3Na_2 : 3\,CuSO_4$, sondern $2\,S_2O_3Na_2 : CuSO_4$; oder ein Multiplum hiervon ist; dafs der Bildung des Salzes übrigens die eines Doppelsalzes mit mehr Natriumhyposulfit vorausgehe, schliefst Er aus der plötzlichen Gelbfärbung nach einem gewissen Zusatz von Kupfersulfatlösung, sowie daraus, dafs das farblose Gemenge mit Natronlauge keinen Niederschlag giebt, dafs dagegen, wenn man dem Gemenge noch so viel $CuSO_4$-Lösung hinzugesetzt hat, dafs eben die Gelbfärbung eintritt, Natronlauge sofort einen Niederschlag von Kupferoxydul bewirkt. Er hat ferner die bei

(1) Ber. 1878, 1581. — (2) JB. f. 1877, 273. — (3) Pogg. Ann. **56**, 328.

der Reaction auftretende freie Schwefelsäure bestimmt, indem Er den aus der Zersetzung von überschüssigem $Na_2S_2O_3$ durch dieselbe resultirenden Schwefel ermittelte und gefunden, dafs auf 2 Mol. $CuSO_4$ 1 Mol. H_2SO_4 kommt, was vollkommen der ersten Phase der Reaction :

$$2\,Na_2S_2O_3 + 2\,CuSO_4 = Cu_2Na_2(S_2O_3)_2 + SO_4Na_2 + SO_3 + O$$

entspricht. Das über Schwefelsäure getrocknete gelbe Salz wollte Er wie früher durch Uebergiefsen mit Salzsäure in das weifse Salz überführen, fand jedoch, dafs sich dasselbe diefsmal mit tiefdunkelbrauner Farbe in der Salzsäure löste; Er glaubt, dafs diefs verschiedene Verhalten in dem verschiedenen Wassergehalt begründet sei. Alkohol schlägt aus der braunen Lösung ein chokoladefarbiges Pulver nieder, das beim Erhitzen sich in Schwefelkupfer, schweflige Säure, Schwefel und schwefelsaures Natron zersetzt, in Wasser und verdünnter Salzsäure unverändert löslich ist, beim Kochen mit letzterer aber schweflige Säure entwickelt und einen Niederschlag von Schwefelkupfer erzeugt. Schwefelammonium und Natronlauge fällen die verdünnte wässerige Lösung nicht; aus der concentrirten wird durch Natronhydrat ein Gemenge von Kupferoxydul und Schwefelkupfer niedergeschlagen. Zink entwickelt in der salzsäuren Lösung Schwefelwasserstoff. Ammoniak, ohne Wirkung in der Kälte, scheidet beim Kochen Schwefelkupfer ab, indem sich die Flüssigkeit blau färbt. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel : $Cu_2Na_2(S_2O_3)$, 2 CuS.

J. Thomsen (1) schliefst aus verschiedenen besonders auch thermischen Gründen, dafs das aus einer Lösung eines Kupferoxydsalzes mittelst Schwefelwasserstoff niedergeschlagene Schwefelkupfer nicht *Kupfersulfid* CuS, sondern ein Gemenge eines schwefelärmeren Sulfürs mit Schwefel ist. Zur Bestimmung des gebildeten Schwefelkupfers hat Er eine verdünnte Lösung von Kupfervitriol mit dem doppelten Aequivalent von Schwefelnatrium gefällt, die durch aufgelösten Schwefel stark gelbe

(1) Ber. 1878, 2043.

Flüssigkeit abfiltrirt und den Niederschlag ausgewaschen. Derselbe zeigt über Kalk getrocknet die Zusammensetzung Cu_4S_3.

C. F. Crofs und S. Suguira (1) haben die Einwirkung der *Halogene auf Metalloxyde, zunächst auf Bleioxyd,* bei höherer Temperatur näher untersucht. Bei der Einwirkung eines Gemenges von Jod und Luft auf Bleioxyd entsteht ein gelbes Pulver vom spec. Gewicht 7,81 und von der Zusammensetzung $Pb_9J_2O_8$. Bei Anwendung von reinem Jod, übrigens unter den gleichen Bedingungen, entsteht ein orangegelbes Pulver $Pb_9J_4O_6$. Bei der Einwirkung von Brom und Luft entsteht ein graues Product $Pb_4Br_5O_2$. Reines Brom giebt eine hellbraune krystallinische Masse $Pb_7Br_{11}O_2$. Chlor und Luft liefert die Chloride $Pb_{12}Cl_{21}O_4$ und $Pb_8Cl_{16}O$; reines Chlor Pb_4Cl_7O. Sie haben ferner noch die Einwirkung des Jods auf die Oxyde und Carbonate der Erdalkalien näher studirt und gefunden, dafs bei Gegenwart von Jod Perjodate an der Stelle der Oxyjodide auftreten. Erst bei Ausschlufs der Luft kann die Bildung von Perjodat nicht mehr beobachtet werden.

H. Debray (2) hat das *Sesquioxyd des Bleis* $Pb_2O_3 = PbO_2 . PbO$, das nach Winckelblech (3) bei der Einwirkung von Hypochloriten auf alkalische Bleilösungen entstehen soll, hierbei aber nicht entsteht — das bei dieser Reaction gebildete braune Oxyd ist stets eine Mischung von Monoxyd mit Dioxyd in variablen Verhältnissen — auf andere Weise dargestellt. Wird das Bleihyperoxyd auf eine Temperatur von 440° erhitzt, so entwickelt sich Sauerstoff und es bildet sich Mennige, wie auch beim Erhitzen von Bleioxyd in der Luft oder in reinem Sauerstoff auf diese Temperatur oder darüber Mennige sich bildet. Erhitzt man dagegen das Bleihyperoxyd nur auf 350°, so bildet sich, wenn man mit dem Erhitzen aufhört, nachdem die zuerst rasche Entwicklung des Sauerstoffs sich verlangsamt hat, Bleisesquioxyd als ein grünlichbraunes Pulver. Ebenso wird bei der

(1) Chem. Soc. J. **33**, 405. — (2) Compt. rend. **86**, 513. — (3) J. pr. Chem. [1] **10**, 227.

Einwirkung von Luft oder Sauerstoff auf Bleioxyd oder besser Bleicarbonat, das nur auf 350° erhitzt ist, dieses Sesquioxyd gebildet. Doch darf das Erhitzen nicht sehr lange fortgesetzt werden, weil sich sonst das gebildete Sesquixoyd dissocirt und in Mennige verwandelt, welche einer Oxydation zu dem Sesquioxyd nicht mehr fähig ist.

F. Matthey (1) hat eine eigenthümliche *Zersetzung des Bleisulfats durch Chlornatrium* bei Gegenwart von Bleioxyd beobachtet, darin bestehend, dafs bei Anwendung äquivalenter Mengen Bleisulfat und Chlornatrium etwa die Hälfte in Bleichlorid und Natriumsulfat umgesetzt wird. Die Menge des Bleioxyds kann innerhalb ziemlich weiter Grenzen eine wechselnde sein, ohne auf die Intensität der Reaction einen Einflufs auszuüben. Nach mehrmals wiederholter Behandlung mit Chlornatrium, wobei stets eine ähnliche Einwirkung stattfindet, bleibt schliefslich ein Gemenge zurück, welches neben etwas unverändertem Bleisulfat aus einem übrigens schon beim Kochen mit Wasser zersetzbaren Doppelsalz von Bleichlorid und Bleicarbonat besteht.

Th. W. Salter (2) beschreibt die Darstellung einiger *Thalliumfarben* von aufserordentlicher Schönheit. Die *gelben* und *orangerothen* Farben bestehen aus Chromaten des Thalliums und werden auf nassem Wege bereitet. Ein sehr feuriges *Grün* erhält man beim Glühen von gelbem Thalliumchromat mit Borsäure, ein Dunkelbraun wird durch Fällen einer Thalliumlösung mit verdünntem Schwefelammonium erhalten.

C. Fronmüller (3) beschreibt im Anschlufs an frühere Versuche (4) einige *Doppelsalze des Thalliumcyanürs* und ein neues *Thalliumcyanürcyanid.* Von den Doppelcyaniden wurden besonders die von Silber, Zink, Quecksilber und Kobalt näher untersucht. *Cyansilberthallium* AgCN, TlCN, leicht lösliche wasserfreie Krystalle, wahrscheinlich aus Würfeln bestehend.

(1) Arch. Pharm. [3] **12**, 233. — (2) Chem. News **37**, 96. — (3) Ber. 1878, 91. — (4) JB. f. 1873, 294.

100 Thl. Wasser lösen bei 16⁰ 7,4 und bei 0⁰ 4,7 Thl. Salz. Seine Lösung ist beständiger als die des Cyanthalliums, sie läfst sich auf dem Wasserbad eindampfen und wird auch durch Kohlensäure nicht so leicht zersetzt. *Cyanzinkthallium* $Zn(CN)_2, 2\,TlCN$, wasserfreie weifse reguläre Krystalle; beobachtete Formen : $\frac{O}{2}$, $\frac{O}{2}\infty O$, $\infty O \infty$, $\frac{O}{2}\infty O \infty$; 100 Thl. Wasser lösen bei 31⁰ 29,6 Thl., bei 14⁰ 15,2 und bei 0⁰ 8,7 Thl. Salz. *Cyanquecksilberthallium* $Hg(CN)_2$, $2\,Tl(CN)$ warzenförmige farblose reguläre Krystalle vorwaltend $\infty O \infty$, dann $\infty O \infty$, O auch O allein. 100 Thl. Wasser lösen bei 10⁰ 13,3 Thl. und bei 1⁰ 7,9 Thl. des Salzes. *Cobaltidcyanthallium* $Co_2(CN)_{12}Tl_6$ wird analog dem Kobaltidcyankalium durch Zusammenbringen von Kobaltoxydul, Thalliumoxydul und Blausäure dargestellt. Schwach gelblich gefärbte Krystallkrusten ohne bestimmt erkennbare Form; 100 Thl. Wasser lösen bei 19,5⁰ 10, bei 9,5⁰ 5,9 und bei 0⁰ 3,6 Thl. Salz. *Thalliumcyanürcyanid* $Tl_2(CN)_4$ bildet sich beim Lösen des Thalliumoxyds in etwa 20 procentiger Blausäure. Die Lösung giebt eingedampft prachtvolle farblose rhombische Krystalle. Nach Messungen von Moesta hat die Grundpyramide eine Mittelkante von 126⁰8′, die Polkanten haben Winkel von 99⁰3′ und 100⁰55′. 100 Thl. Wasser lösen bei 30⁰ 27,3, bei 12⁰ 15,3 und bei 0⁰ 9,7 Thl. des Cyanürcyanids. Die Lösung reagirt neutral und zersetzt sich bei fortgesetztem Erwärmen unter Bräunung in Ameisensäure, Kohlensäure und Ammoniak, in ähnlicher Weise zersetzt sich auch das trockene Salz bei längerem Aufbewahren. Beim Erhitzen auf 125 bis 130⁰ schmilzt die Verbindung unter stürmischer Entwicklung von Cyan. Das Thalliumcyanürcyanid verhält sich wie eine Mischung von Cyanür mit Cyanid. Verdünnte Säuren zersetzen es unter Freiwerden von Cyanwasserstoff; Kalilauge oder feuchtes Quecksilberoxyd fällen Thalliumoxydhydrat, Schwefelwasserstoff fällt schwarzes Thalliumsulfür Tl_2S, zugleich entsteht hierbei Rhodanthallium und freie Blausäure. Das *Rhodanthallium* bildet sich auch leicht beim Kochen einer Lösung von Cyanthallium mit Schwefel. Eine Lösung des Thalliumcyanürcyanids bringt

mit den meisten Metalllösungen charakteristisch gefärbte Niederschläge hervor, die jedoch aus den einfachen Cyanüren der betreffenden Metalle bestehen. Mit Jodkalium entsteht sofort ein gelber Niederschlag von Thalliumjodür, während die Flüssigkeit den Geruch des Jodcyans zeigt.

M. P. Muir (1) hat Seine (2) Untersuchungen über *Wismuthverbindungen* fortgesetzt. Er zeigt zunächst das gänzlich verschiedene Verhalten des *Wismuthchlorids* gegenüber dem Phosphortrichlorid, das gewissen Körpern gegenüber als Reductionsmittel aufzutreten vermag. Während Phosphortrichlorid nach Michaëlis (2) auf Chlorschwefel, schweflige Säure, Chromoxychlorid lebhaft einwirkt, ist Wismuthtrichlorid darauf ohne Einwirkung. Für das *neutrale Wismuthoxalat* $Bi_2(C_2O_4)_3$, für welches von Souchay und Lenssen (3) ein Wassergehalt von $7^1/_2$ Mol. angegeben wurde, konnte Er nur einen solchen von 6 Mol. nachweisen. Er zeigt dann ferner, dafs dasselbe schon weit unterhalb der Rothgluth eine Zersetzung erleidet, indem metallisches Wismuth sich bildet. Das beim Kochen mit Wasser gebildete basische Salz $Bi_2(C_2O_4)_2O$, für welches Souchay und Lenssen 1 H_2O, Heintz (4) sogar $1^1/_2$ H_2O als zur Formel gehörend angenommen haben, findet er wasserfrei. Daran schliefsen sich Versuche, welche Er mit den Salzen der sogenannten *Wismuthsäure* ausgeführt hat. Dieselben bestätigen zum Theil die schon von Jacquelain (5) erhaltenen Resultate, zeigen aber auch gleichzeitig, dafs die Verbindung des Kalis mit diesen höheren Wismuthoxyden eine so aufserordentlich lockere ist, dafs sie kaum den Namen einer Säure verdienen. Versuche *Sulfosalze des Wismuths* oder ein höheres Sulfid als Bi_2S_3, oder die von Schneider (6) beschriebene lösliche Verbindung zu erhalten, führten nicht zum Ziel. Schliefslich macht Er noch einige Angaben über das *Wismuthjodid*. Er findet, dafs das durch Fällen erhaltene durch kaltes Wasser leicht zer-

(1) Chem. Soc. J. **33**, 192; Chem. News **37**, 130. — (2) JB. f. 1876, 264; f. 1877, 280. — (3) JB. f. 1858, 243. — (4) JB. f. 1859, 277. — (5) J. pr. Chem. [1] **14**, 1. — (6) JB. f. 1860, 179.

legt wird, unter Bildung von rothem Wismuthoxyjodid; im Uebrigen ist die Oxydation eine schwierigere und weniger vollständige als bei den entsprechenden Chloriden und Bromiden.

A. Carnot (1) macht auf einen beinahe nie fehlenden 1,1 bis 9,8 Prom. betragenden *Bleigehalt* in einer Reihe von Ihm untersuchter Proben von *basisch-salpeters. Wismuthoxyd* aufmerksam. — A. Riche (2) zeigt ferner, daſs dieselben häufig nur die Hälfte, in einem Ausnahmsfalle sogar nur den zwanzigsten Theil der Salpetersäure enthalten, welche sie der Formel $BiONO_3 + H_2O$ gemäſs enthalten sollten, und daſs dieſs durch die fehlerhafte Gewohnheit der Fabrikanten bedingt sei, das basische Salz statt mit reinem Wasser mit verdünntem Ammoniak auszufällen. Bezüglich des Bleigehalts konnte Er nur in einem einzigen Falle 3,4 Prom., sonst immer nur weniger als 1 Prom. nachweisen. Carnot (3) erwidert, daſs diese letzteren von den Seinen abweichenden Angaben durch die Verschiedenheit der analytischen Methode verursacht sein könnten. Er beschreibt daher Seine Methode ausführlich.

Auch Chapuis und Linossier (4) machen Mittheilung über den *Bleigehalt des käuflichen basischen Wismuthnitrats*.

W. G. Piper (5) macht auf einen fast stets vorhandenen Ammoniakgehalt des *Bismuthum subnitricum* aufmerksam.

E. A. Letts (6) hat einen Rückstand untersucht, welcher beim Lösen von käuflichem *Wismuth* erhalten wurde, und in demselben hauptsächlich Selen- und Tellurverbindungen des Wismuths, Silbers und Golds nachgewiesen.

F. W. Fletscher (7) beschreibt ein eigenthümliches *Doppeljodid von Wismuthtrijodid mit jodwasserstoffsaurem Chinin* $(BiJ_3)_2C_{20}H_{24}N_2O_2 . HJ$. Dasselbe ist ein schön rother Niederschlag, der wie das Kupfer-Quecksilberjodid die Eigenthümlichkeit besitzt beim Erwärmen seine Farbe in schwarz umzu-

(1) Compt. rend. **86**, 718; im Ausz. Dingl. pol. J. **229**, 98. — (2) Compt. rend. **86**, 1502; im Ausz. Dingl. pol. J. **230**, 95. — (3) Compt. rend. **87**, 208. — (4) Compt. rend. **87**, 169. — (5) Pharm. J. Trans. [3] **7**, 849. — (6) Pharm. J. Trans. [3] **9**, 405. — (7) Pharm. J. Trans. [3] **9**, 253.

wandeln, beim Erkalten dagegen seine ursprüngliche Farbe wieder anzunehmen. Es ist wenig löslich in Wasser und kaltem Alkohol, dagegen wird es vollständig von einer alkoholischen Jodkaliumlösung aufgenommen; stärkere Säuren zersetzen es unter Freiwerden von Jod und Ammoniak, unter Zerstörung der Farbe und Hinterlassung eines unlöslichen Rückstandes von Wismuthoxyd und Chinin. Gerrard (1) macht dazu die Bemerkung, dafs dieses rothe Salz schon früher beschrieben worden sei, worauf Fletscher (2) erwiedert, dafs möglicherweise darunter der rothe Niederschlag verstanden sein könnte, welcher durch Einwirkung von Jodkalium auf basisches Wismuthnitrat entstehe.

S. C. Betty (3) beschreibt die Darstellung und Anwendung von *öls. Wismuthoxyd*, Williams (4) die einer Verbindung von *Glycerin mit Wismuthnitrat*, ausgezeichnet dadurch, dafs es in überschüssiger Kalilauge sich löst.

Th. Carnelley und L. T. O'Shea (5) haben Ihre (6) Angaben über das *Zinntetrabromid* vervollständigt. Die nach der Dumas'schen Methode ausgeführte Dampfdichtebestimmung entsprach dem Molekulargewicht $SnBr_4$.

R. Schneider (7) macht bezüglich der neuen Atomgewichtsbestimmung des Antimons durch Cooke (8) einige Bemerkungen, worin Er den Gefühlen der Befriedigung und Genugthuung Ausdruck verleiht, welche Ihm die Bestätigung des von Ihm früher gefundenen Atomgewichts durch die neueren Bestimmungen von Cooke gewährt habe.

B. W. Gerland (9) hat nun auch (10) die *Sulfate des Vanadinpentoxyds* näher untersucht. Vanadinsäureanhydrid lös tsich je nach seiner Darstellung mehr oder weniger leicht in Schwefelsäure auf. Das geschmolzene krystallinisch erstarrte Pentoxyd

(1) Pharm. J. Trans. [3] **9**, 254, 297, 320. — (2) Ebendas. [3] **9**, 297. — (3) Pharm. J. Trans. [3] **7**, 469, 484. — (4) Ebendas. [3] **7**, 470, 484 Bemerkung von B. Squire darüber Ebendas. [3] **7**, 508. — (5) Chem. Soc. J. **33**, 55. — (6) JB. f. 1877, 278. — (7) Ann. Phys. [2] **5**, 265. — (8) JB. f. 1877, 284. — (9) Ber. 1878, 98; Chem. News **37**, 127, 138. — (10) Vgl. JB. f. 1877, 290.

löst sich nur langsam, das durch Erhitzen des Ammoniumvanadinats bei niederer Temperatur erhaltene dunkelbraunrothe Oxyd dagegen leicht und unter Wärmeentwicklung in derselben auf. Die goldfarbige Metavanadsäure VHO_3 verhält sich trotz der feinen Vertheilung dem stark erhitzten heller gefärbten Vanadinpentoxyd ähnlich. Die erhaltenen Lösungen sind concentrirt syrupartig und rothbraun wie Eisenchlorid und werden durch Verdünnen gelb und darauf grün; stark eingedampft scheiden sie ein hartes krystallinisches Salz von der Farbe des krystallisirten Eisenchlorids ab; sie sind sehr empfindlich gegen reducirende Substanzen, so daſs ihre Reindarstellung nur bei vollständigem Fernhalten von Staub und Feuergasen möglich ist. Zur Darstellung des Trisulfats V_2O_5, $3SO_3$ suchte Er nach Berzelius' Vorschlag die überschüssige Schwefelsäure bei möglichst niederer Temperatur (200°) abzurauchen. Es zeigte sich jedoch, daſs neben einer theilweisen Reduction zu dem unlöslichen Sulfat des Vanadintetroxyds auch schon eine Zersetzung des Vanadinsäuretrisulfats stattgefunden hatte. Das Verhältniſs zwischen $SO_3 : V_2O_5$ ergab sich wie 2,3 : 1. Dagegen läſst sich diese Verbindung erhalten durch lebhaftes Kochen der Lösung des Vanadinpentoxyds in viel überschüssiger Schwefelsäure. Es scheiden sich hierbei theils undurchsichtig braune, theils durchsichtige rubinrothe stark glänzende oktaëdrische Krystalle, oder bei weniger lang fortgesetztem Kochen während des Erkaltens feine goldgelbe lebhaft glänzende Nadeln ab, welche mit groſser Begierde Feuchtigkeit anziehen und zu einem gelbbraunen Syrup zerflieſsen. In kaltem Wasser oder Alkohol lösen sie sich klar, aber schon geringe Temperaturerhöhung veranlaſst die Ausscheidung brauner Vanadinsäure. Ihre Reindarstellung ist sehr schwierig, da die gleichzeitige Bildung von unlöslichem schwefels. Vanadintetroxyd kaum zu vermeiden ist. Ihre wahrscheinlichste Zusammensetzung mit Rücksicht auf ihre Zerflieſslichkeit und die Schwierigkeiten der Reindarstellung ist $V_2O_5 . 3SO_3$. Wird die Lösung des Vanadinpentoxyds in überschüssiger Schwefelsäure statt bis zum Kochen nur auf 130 bis 150° längere Zeit erhitzt, so scheiden sich harte undurchsichtige ziegelrothe Krusten

ab, deren Analyse darauf hindeutet, daſs sie aus Vanadinsäuredisulfat $V_2O_5, 2\,SO_3$ bestehen, während Fritsche (1), der diese Krusten schon beobachtet hatte, für dieselben die Zusammensetzung $V_2O_5, 2\,SO_3 + H_2O$ angenommen hatte. Reiner läſst sich diese Verbindung durch Erhitzen des Trisulfats auf die Temperatur des schmelzenden Bleies erhalten. Es hinterbleibt eine hellrothe Masse mit lebhaft glänzenden kleinen Krystallflächen, welche an feuchter Luft zerflieſst, aber schon durch die geringste Menge flüssigen Wassers unter Ausscheidung von Vanadinsäure sich zersetzt. Bezüglich der Dialyse der Lösungen von Vanadinpentoxyd in überschüssiger Schwefelsäure hat Er folgendes beobachtet. Eine heiſs bereitete oder gekochte Lösung von Vanadinpentoxyd in überschüssiger Schwefelsäure mit Wasser verdünnt und auf den Dialysator gebracht, tritt rasch die freie Säure mit wenig Vanadin an das äuſsere Wasser ab, bis eine Verbindung $V_2O_5, 4\,SO_3$ übrig geblieben ist; von diesem Punkte an verläuft die Ausscheidung der Schwefelsäure nur langsam und die Zusammensetzung der rückständigen Lösung nähert sich immer mehr und mehr der Formel $V_2O_5, 2\,SO_3$. Wesentlich verschieden verhält sich eine kalt bereitete Lösung des amorphen Vanadinpentoxyds in überschüssiger Schwefelsäure; dieselbe wird sehr bald blutroth wie Eisenacetat, und schon nach zweimaligem Wechseln des Wassers hat sich eine groſse Menge brauner Vanadinsäure auf dem Dialysator und eine geringere im äuſseren Wasser abgeschieden. Er glaubt daher annehmen zu dürfen, daſs die kalt bereitete Lösung nur eine molekulare Vereinigung des Vanadinpentoxyds mit Schwefelsäure, die heiſs bereitete dagegen die atomistische Verbindung $(V_2O_2), 3\,SO_4$ enthalte. Werden berechnete Mengen von $(V_2O_2), 3\,SO_4$ und K_2SO_4 in wenig Wasser gelöst mit einander gemischt, so scheiden sich bald bernsteingelbe Krystalle oder traubige Massen aus, welche einer Verbindung $K_2O, V_2O_5, 2\,SO_3 + 6\,H_2O$ entsprechen. Dieselbe Verbindung entsteht auch bei Gegenwart von mehr oder weniger

(1) JB. f. 1851, 35.

freier Schwefelsäure, sowie auch durch Vermischen des an der Luft zerflossenen basischen Sulfats V_2O_5, 2 SO_3 mit Kaliumsulfatlösung. Die Krystalle erreichen oft die Gröfse von 2 bis 3 mm, sind unveränderlich an der Luft, verlieren aber ihr Wasser vollkommen bei 100°; von kaltem Wasser werden sie zersetzt unter Bildung eines braunen Schlammes und einer gelben Lösung. Der erstere enthält nur noch Spuren von Schwefelsäure. Ammoniumsulfat giebt eine ähnliche Doppelverbindung. Concentrirte Lösungen von Am_2SO_4 und V_2O_5, 3 SO_3 scheiden über Schwefelsäure rostbraune warzige aus mikroskopischen sehr feinen Nadeln bestehende Gebilde ab, welche sich von der vorigen Verbindung dadurch unterscheiden, dafs sie von kaltem Wasser ohne Abscheidung von Vanadinsäure gelöst werden. Ihre Zusammensetzung ist annähernd Am_2O, V_2O_5, 2 SO_3 + 4 H_2O. Mit Natrium- und Magnesiumsulfat scheint sich das Sulfat des Vanadinpentoxyds weder zu verbinden noch umzusetzen.

H. Baker (1) beschreibt einige *Oxyfluoride des Vanadins. Blätteriges Kaliumfluoroxyvanadat* 6 KFl, V_2O_5, 2 $VOFl_3$ + 2 H_2O. Vanadinpentoxyd löst sich leicht und unter bedeutender Temperaturerhöhung in saurem Fluorkalium. Beim Erkalten scheiden sich gelbe krystallinische Kügelchen aus, die aus Anhäufungen von wahrscheinlich hexagonalen Täfelchen bestehen. Es löst sich in Wasser mit tiefgelber Farbe. *Nadelförmiges Kaliumfluoroxyvanadat* 3 $HKFl_2$, 2 $VOFl_3$, bildet sich beim Lösen des vorhergehenden Salzes in warmer wässeriger Flufssäure in langen dünnen büschelförmigen Nadeln, welche getrocknet nach Flufssäure riechen, Glas rasch angreifen und von kalter Schwefelsäure unter Aufbrausen zersetzt werden. *Ammoniumfluoroxyvanadate* bilden sich leicht beim Auflösen von Vanadinpentoxyd in saurem Ammoniumfluorid. Die vanadinreiche Lösung krystallisirt nicht beim Stehen, setzt man jedoch einen Ueberschufs von Wasserstoffammoniumfluorid hinzu, so scheiden sich schwach gelbliche perlmutterglänzende durchscheinende äufserst

(1) Ber. 1878, 1722; Chem. Soc. J. **33**, 388.

dünne hexagonale Blättchen des *blätterigen Ammoniumfluoroxyvanadats* $6\,NH_4Fl, V_2O_5, 2\,VOFl_3 + 2\,H_2O$ ab. Das Salz ist in Wasser leicht löslich und widersteht der Wirkung von kalter concentrirter Schwefelsäure. Setzt man zu der wässerigen Lösung mehr Wasserstoffammoniumfluorid, so fällt aus der Lösung ein hellgelber krystallinischer Niederschlag von *pyramidenförmigem Ammoniumfluoroxyvanadinat* $12\,NH_4Fl, V_2O_5, 2\,VOFl_3$. Das Salz besitzt eine dem Kaliumchromat sehr ähnliche gelbe Farbe, seine Krystallform nähert sich der eines regulären Oktaëders, gehört jedoch nach seinem Verhalten gegen das polarisirte Licht nicht dem regulären System an. Durch Auflösen in warmer Fluſssäure erhält man beim Erkalten *nadelförmiges Ammoniumfluoroxyvanadat* $3\,NH_4HFl_2, 3\,VOFl_3$ in hellgelben Nadeln oder Säulen, welche in trockenem Zustande nach Fluſssäure riechen, mit kalter Schwefelsäure aufbrausen und auf Glas gelegt unter Abscheidung von Vanadinsäure sich röthlich färben. *Ammoniumfluoroxyhypovanadat* $2\,NH_4Fl, VOFl_2 + H_2O$ wird erhalten, wenn man zuerst durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine fluſssaure Lösung von Vanadinpentoxyd Hypovanadinoxyd (Vanadintetroxyd) darstellt und dazu Wasserstofffluorammonium setzt. Es scheiden sich klare blaue monokline Krystalle $\infty P . 0P$ manchmal mit einer Andeutung von $+P$ ab. $a : b = 0{,}9653 : 1 . L = 38^0 2'$. Seine wässerige Lösung wird durch Alkohol gefällt; von kalter Schwefelsäure wird es nicht angegriffen. *Zinkfluoroxyvanadat* $ZnFl_2, ZnO, 2\,VOFl_3 + 14\,H_2O$, bildet sich beim Lösen von Zinkcarbonat und Vanadinpentoxyd im richtigen Verhältniſs in Fluſssäure und scheidet sich beim Verdampfen in harten gelben Krystallen ab, welche monoklinischen Prismen mit den Combinationen $\infty P . \infty P \infty . \infty P \infty . 0P . + P \infty$, dem Achsenverhältniſs $a : b : c = 0{,}93 : 1 : 0{,}83$ und dem Neigungswinkel 46^0 annähernd entsprechen. An der Luft zersetzt es sich langsam, indem es sich mit einer braunen bis hellrothen Schicht überzieht.

H. E. Roscoe (1) hat einige Angaben über *metallisches*

(1) Chem. News **37**, 25.

Niobium und ein neues Niobiumchlorid gemacht. Das erstere wird erhalten, wenn man den Dampf von Niobiumpentachlorid mit Wasserstoff gemengt durch eine glühende Röhre hindurchleitet. Das so erhaltene metallische Niobium besitzt eine stahlgraue Farbe und prächtigen Metallglanz. Es wird in der Kälte von Salzsäure, Salpetersäure oder selbst Königswasser nicht angegriffen; starke Schwefelsäure löst es dagegen rasch und giebt eine farblose Lösung. Mit Chlor verbindet es sich nicht bei gewöhnlicher Temperatur, beim Erhitzen giebt es Niobpentachlorid und etwas Oxychlorid; im Luftstrom erhitzt, verbrennt es zu Niobsäureanhydrid. Sein spec. Gewicht ist 7,06 bei 15,5. Wird der Dampf von Niobpentachlorid durch eine glühende Röhre geleitet, so zersetzt es sich und an den Wänden der Röhre setzt sich ein schwarzer krystallinischer, jodähnlicher Anflug von *Niobtrichlorid* $NbCl_3$ ab. Dasselbe ist nicht flüchtig, auch nicht zerfliefslich und wird weder durch Wasser noch Ammoniak zersetzt, in Berührung mit Salpetersäure wird es in Niobsäure übergeführt. Wird der Dampf von *Nioboxychlorid* mit Kohlensäure über glühende Holzkohlen geleitet, so findet keine Veränderung statt. Ersetzt man die Kohlensäure durch Chlor, so wird Niobpentachlorid gebildet. Wird Niobtrichlorid in einem Kohlensäurestrom erhitzt, so ensteht ein weifses Sublimat von Nioboxychlorid und Kohlenoxyd. Es ist dies der erste Fall, dafs Kohlensäure durch ein metallisches Chlorid zerlegt wird.

Nach S. Kern (1) besteht der aus salpetersäurehaltiger Lösung des *molybdäns. Ammoniaks* sich absetzende gelbe Niederschlag aus einem basischen Salz und nicht, wie Jungck (2) annimmt, aus einer isomeren Modification der Molybdänsäure. Er bestätigt ferner die Angaben von Uelsmann (3), dafs derselbe auch im Dunkeln sich bildet.

J. Lefort (4) hat die Zusammensetzung und Eigenschaften einiger wolframsauren Salze, besonders der Sesquioxyde, näher

(1) Chem. News **37**, 98. — (2) JB. f. 1876, 271. — (3) JB. f. 1877, 1071. — (4) Compt. rend. **87**, 748.

untersucht. *Wolframsaure Thonerde* $Al_2O_3, (WoO_3)_3 + 8 H_2O$ entsteht beim Fällen von Alaunlösung mit wolframs. Natron als weifser voluminöser Niederschlag in 1500 Thl. Wasser von 15° löslich. Das saure Salz $Al_2O_3(WoO_3)_4 + 9 H_2O$ entsteht, wenn man wässerige concentrirte Lösungen von Alaun und saurem Natriumwolframat mit einander vermischt, als ein weifser viel dichterer Niederschlag, in 400 Wasser von 15° löslich. *Wolframs.* Eisenoxyd $(Fe_2O_3)_2(WoO_3)_3 + 6 H_2O$ wird beim Fällen von Eisenacetat mit neutralem Natriumwolframat als gelber Niederschlag, der sich in ungefähr 300 Thl. Wasser von 15° löst, erhalten. Ein einfach basisches Salz $Fe_2O_3, 2 WoO_3 + 4 H_2O$ entsteht in ähnlicher Weise beim Fällen mit saurem Natriumwolframat als braungelber in ungefähr 50 Thl. Wasser löslicher Niederschlag. Auch die Eisenoxydulsalze geben mit neutralem oder saurem wolframsaurem Natron Niederschläge, welche jedoch so wenig beständig sind, dafs sie sich nicht rein erhalten liefsen. *Wolframs. Chromoxyd*, das basische Salz $Cr_2O_3, 2 WoO_3 + 5 H_2O$ wird beim Fällen von Chromacetat mit neutralem Natriumwolframat als blaugrüner in 400 Thl. Wasser von 15° löslicher, das neutrale Salz $Cr_2O_3, 3 WoO_3 + 3 H_2O$ beim Fällen von Chromalaun mit saurem Natriumwolframat als schmutzig grünes Pulver, ein saures Salz $Cr_2O_3, 4 WoO_3 + 6 H_2O$ beim Zusammenkommen von Chromacetat und saurem Natriumwolframat und Eingiefsen der Mischung in starken Alkohol erhalten. *Wolframs. Uranoxyd*, basisches $U_2O_3, WoO_3 + 2 H_2O$, gelber amorpher, wenig löslicher Niederschlag; neutrales $U_2O_3, 3 WoO_3 + 5 H_2O$, hellgelber amorpher Niederschlag. *Wolframs. Antimonoxyd.* Wahrscheinlich die neutrale Verbindung entsteht beim Fällen einer Brechweinsteinlösung mit neutralem wolframs. Natron als weifser schwerer beim Auswaschen mit Wasser zersetzbarer Niederschlag. Das saure Salz $Sb_2O_3 . 5 WoO_3 + 4 H_2O$ wird als gelblicher schwerer in Wasser ziemlich und ohne Zersetzung löslicher Niederschlag beim Fällen mit saurem Natriumwolframat erhalten. *Wolframs. Wismuthoxyd* bildet sich, wenn eine Lösung von Wismuthnitrat in wässerigem Glycerin mit wolframs. Natron gefällt wird. Der entstehende weifse Niederschlag wird jedoch

schon durch Wasser in Salze von verschiedener Zusammensetzung zerlegt. Wendet man saures wolframs. Natron an und vermeidet man durch einen Zusatz von essigs. Natron das Auftreten freier Salpetersäure, so erhält man bei hinreichender Concentration weifse glimmerartige Krystalle eines sauren Salzes, wahrscheinlich Bi_2O_3, 6 WoO_3 + 8 H_2O.

G. Vulpius (1) empfiehlt zur mechanischen Reinigung von Quecksilber das alte längst bekannte Verfahren, es durch ein trockenes mehrfach mit einer Nadel durchstochenes Filter von starkem Papier laufen zu lassen.

H. W. Langbeck (2) macht darauf aufmerksam, dafs Mischungen von *Calomel und Zucker* im trockenen Zustande zwar nicht aufeinander einwirken werden, dafs aber, wenn hierbei nicht die nöthige Sorgfalt beobachtet wurde, ein kleiner Theil des Quecksilberchlorürs in Chlorid und metallisches Quecksilber übergehen kann.

F. M. Corwin (3) hat den Einflufs verschiedener mechanischer und chemischer Agentien, wie Pulvern, Sublimiren, Behandlung mit kochendem Wasser, verdünnten Säuren oder Salzen auf *Calomel* näher untersucht.

A. Ditte (4) hat die Einwirkung gasförmiger *Halogenwasserstoffsäuren auf Quecksilbersulfat*, sowie die Einwirkung der *Schwefelsäure auf die Haloïdverbindungen dieses Metalls* untersucht. Er findet, dafs die von Berzelius angenommene Zersetzung des Sulfates durch Salzsäure nicht eintritt, sondern dafs sich die Chlorwasserstoffsäure unter Wärmeentwicklung damit einfach zu einer schmelzbaren ohne Zersetzung flüchtigen und in schönen weifsen Nadeln sublimirbaren Verbindung von der Zusammensetzung $HgSO_4$ + 2 HCl vereinigt. Derselbe Körper entsteht auch, wenn eine Lösung von Quecksilbersulfat mit concentrirter Salzsäure verdampft wird. Die Thatsache, dafs diese Doppelverbindung sich ohne Zersetzung in basisches

(1) Arch. Pharm. [3] **13**, 231. — (2) Pharm. J. Trans. [3] **9**, 46. — (3) Pharm. J. Trans. [3] **8**, 105. — (4) Compt. rend. **87**, 794.

Salz in Wasser löst, sowie ihre Flüchtigkeit scheint dafür zu sprechen, dafs die Verbindung $HgCl_2 + SO_4H_2$ entstanden ist, und in der That wird auch derselbe in Nadeln sublimirbare Körper erhalten, wenn man Quecksilberchlorid im richtigen Verhältnifs mit Schwefelsäurehydrat erhitzt. Es existirt auch eine entsprechende *Bromverbindung*, welche in gleicher Weise entweder durch Einwirkung von gasförmigem Bromwasserstoff auf trockenes Quecksilbersulfat, oder durch Abdampfen der gemischten Lösungen von Bromwasserstoff und Quecksilbersulfat, oder endlich durch Erhitzen von Quecksilberbromid mit concentrirter Schwefelsäure als ein weifses aus glänzenden Blättchen bestehendes Sublimat erhalten werden kann, das sich in Wasser ohne Bildung eines basischen Salzes löst. Mit Jodwasserstoff liefs sich dagegen eine ähnliche Verbindung nicht erhalten.

W. Roberts (1) hat über die Schmelzbarkeit von *Silber-Kupferlegirungen* und über die Dichtigkeiten von *Gold-Kupferlegirungen* Mittheilung gemacht. Seine Resultate sind in folgenden Tabellen zusammengestellt:

Schmelzpunkte von Silber-Kupferlegirungen:

Gehalt an reinem Silber	Angenäherte Formel	Schmelzpunkt	Gehalt an reinem Silber	Angenäherte Formel	Schmelzpunkt
1000	Ag	1040°	600	Ag_7Cu_8	857°
925	Ag_7Cu	931,1	569,6	Ag_7Cu_9	899,9
820,7	Ag_3Cu	886,2	561,1	Ag_3Cu_4	917,6
798	Ag_5Cu_2	887,0	540,8	$Ag_{20}Cu_{29}$	919,8
773,6	Ag_2Cu	858,3	500	Ag_3Cu_5	940,8
750,3	Ag_7Cu_4	850,4	497	$Ag_{15}Cu_{26}$	962,6
718,9	Ag_3Cu_2	870,5	459,4	$AgCu_2$	960,8
630,3	AgCu	846,8	250,5	$AgCu_5$	1114,1
			0	Cu	1330°

(1) Ann. chim. phys. [5] **13**, 111.

Dichtigkeiten der Gold-Kupferlegirungen :

Gehalt an reinem Gold	Gefundene Dichte	Berechnete Dichte	Differenz	Cubischer Ausdehnungs-coëfficient
1000	19,3203	19,3020	+ 0,0183	0,00004245
980,1	18,8385	18,8355	+ 0,0030	0,00004270
968,8	18,5805	18,5804	+ 0,0001	0,00004284
958,3	18,3562	18,3605	— 0,0043	0,00004296
948,4	18,1173	18,1378	— 0,0205	0,00004308
938,5	17,9340	17,9301	+ 0,0039	0,00004319
932,0	17,7911	17,7956	— 0,0045	0,00004326
922,8	17,5680	17,6087	— 0,0407	0,00004337
900,5	17,1653	17,1750	— 0,0097	0,00004360
880,5	16,8062	16,8047	+ 0,0015	0,00004380
861,4	16,4832	16,4630	+ 0,0202	0,00004399

Die dritte Columne enthält die Dichte der Legirungen unter der Voraussetzung berechnet, daſs keine Volumsänderung bei der Verbindung der Metalle stattfindet. Die groſse Uebereinstimmung, welche zwischen dieser und der gefundenen Dichte vorhanden ist, gestattet, den Gehalt von Goldmünzen u. s. w. auſserordentlich rasch durch die Bestimmung des spec. Gewichts derselben zu ermitteln. Er hat ferner durch Versuche nachgewiesen, daſs die verschiedene Zusammensetzung, welche Silber-Kupferlegirungen auf der äuſseren Oberfläche und im Innern zeigen, zum groſsen Theil von der Art des Erkaltens abhängig ist und daſs wenigstens bei den silberreicheren Legirungen bei langsamem Erkalten diese Differenz eine geringere wird.

D u m a s (1) kommt wieder auf die P r o u t'sche Hypothese zurück, die Atomgewichte für eine gröſsere Anzahl von Elementen als ganze Vielfache von dem des Wasserstoffs zu betrachten und die bis jetzt gefundenen kleinen Abweichungen

(1) Compt. rend. **86**, 65; Ann. chim. phys. [5] **14**, 289; Chem. Centr. 1878, 138.

auf die Ungenauigkeit unserer Versuche zurückzuführen. Er glaubt namentlich, daſs zur Feststellung der Atomgewichte auſser der Anwendung sehr reiner Körper und einfacher Reactionen, der Reduction auf den luftleeren Raum auch noch andere Vorsichtsmaſsregeln in Betracht gezogen werden müssen, die man bis dahin anzuwenden für nicht nöthig befunden hat. Er glaubt, daſs in vielen Fällen, wenn es sich um äuſserste Genauigkeit handelt, das Gewicht eines Körpers nur dann als genau anzusehen sei, wenn man ihn bei hoher Temperatur so lange im Vacuum hat verweilen lassen, bis sich nichts mehr aus ihm entwickelt und ein mit dem Apparat verbundenes Barometer auf der normalen Höhe bleibt. Als einen Beweis wie sehr diese letztere Vorsichtsmaſsregel nothwendig ist, führt Er das Silber an. Er hält dafür, daſs die Abweichungen, welche man bei den verschiedenen Synthesen des Chlorsilbers beobachtet hat, auf einer Sauerstoffabsorption des Silbers beruhen. Er erhitzte 1 kg reinen auf die gewöhnliche Weise dargestellten Silbers in einem Porzellanballon längere Zeit; bei 400 bis 500° begann eine Gasentwicklung von reinem Sauerstoff, welche 6 Stunden andauerte. Nach dieser Zeit hörte die Gasentwicklung auf und trat auch, als schlieſslich das Metall bis zum Schmelzen erhitzt wurde, nicht mehr auf. Nach Abkühlung des Ballons fand sich in demselben ein schön krystallisirter Metallklumpen, welcher ein spec. Gew. von 10,512, also etwas höher als gewöhnlich für Silber angenommen wird, besaſs. Die entwickelte Sauerstoffmenge betrug 57 ccm bei 0° und 760 mm oder 82 mg, das angewandte kg Silber enthielt daher nur 999,918 g reines Silber. Bei einem Versuch, wobei der Einfluſs der Atmosphäre auf das geschmolzene Silber gesteigert wurde, erhielt Er 158 ccm = 226 mg Sauerstoff; der Silbergehalt des Metalls betrug demnach nur 999,774 g. Bei einem dritten Versuch, in einer Glasröhre ausgeführt, wurden 174 ccm = 249 mg Sauerstoff, also 999,751 g reinen Silbers gefunden. Es geht daraus hervor, daſs diejenigen, welche das metallische Silber zur Grundlage von Atomgewichtsbestimmungen machten, nach Umständen verschiedene Werthe

erhalten konnten, und daſs die von Marignac und Stas (1) erhaltenen Zahlen eher das Verhältniſs 108 : 35,5 statt 108 : 35,45 ergeben, wenn man die für den Sauerstoff nöthige Correction anbrächte. Die gegenseitige Einwirkung von Silber und Sauerstoff verdient überhaupt noch eine eingehendere Untersuchung. Wenn man das Silber bis auf 600° erhitzt, so läſst sich demselben, wie erwähnt, im Vacuum aller Sauerstoff entziehen. Erhitzt man dagegen stärker bis zum Schmelzen und läſst Sauerstoff hinzutreten, so wird derselbe rasch absorbirt, der dann bei der Erstarrung des Metalls unter Spratzen zum Theil abgegeben, zum Theil aber auch von demselben zurückgehalten wird.

D. Tommasi (2) hat die Frage zu beantworten gesucht, ob die *Reduction von Chlorsilber* durch andere Metalle dem Metall selbst oder dem nascirenden Wasserstoff zuzuschreiben ist. Er findet, daſs keine Reduction eintritt, wenn das Metall nicht direct in Berührung mit dem Chlorsilber ist, selbst dann nicht, wenn z. B. Zinkstücke in sehr geringer Entfernung von dem Chlorsilber sich befinden, in der Art, daſs der Wasserstoff durch das Chlorsilber zu streichen gezwungen ist. Im Allgemeinen tritt Reduction ein, wenn die Bildungswärme des entstehenden Chlorürs gröſser ist, als die des Chlorsilbers. Aber auch, wenn dieſs nicht der Fall, wie z. B. beim Kupfer, kann Reduction eintreten, wenn zu der geringeren Bildungswärme die Lösungswärme des Kupferchlorids sich addirt und auf diese Weise ein Plus erzeugt. Natriumamalgam wirkt weder auf Chlorsilber noch Eisenchlorid reducirend ein. Die Thatsache, daſs Wasserstoff unter hohem Druck Chlorsilber reducire, erklärt sich dadurch, daſs die Wärmewirkung durch mechanische Leistung compensirt wird. Durch Sonnenlicht ganz dunkelvioletes Chlorsilber besaſs noch fast genau die für AgCl berechnete Chlormenge, die Annahme, es erfolge hierbei eine Reduction zu Ag_2Cl, wird somit nicht bestätigt.

(1) Vgl. JB. f. 1867, 309. — (2) Ber. 1878, 1249 (Corresp.); Gazz. chim. ital. 8, 194.

M. C. Lea (1) macht einige Angaben über *Ammonium-Silberjodid.* Wird Jodsilber mit Ammoniak übergossen, so geht die citrongelbe Farbe in weifs über; die Verbindung mit dem Ammoniak ist jedoch eine sehr lose. Schon beim Auswaschen mit Wasser oder beim Stehen an der Luft erscheint die gelbe Farbe wieder. Auffallend ist das Verhalten desselben besonders gegenüber dem Licht. Jodsilber mit überschüssigem Jodkalium gefällt verändert sich nicht am Licht. Wird es jedoch mit starkem Ammoniak übergossen, so dunkelt es sehr rasch und nimmt eine tiefviolete Farbe an, welche jedoch bei längerer Insolation allmählich heller wird und schliefslich ganz verschwindet. Es scheint dieses Bleichen veranlafst zu sein durch Entweichen von Ammoniak, denn in einem wohlverschlossenen Gefäfse findet dasselbe nicht statt. Er hat ferner nachgewiesen, dafs das Dunkelwerden unter Ammoniak von einer geringen Zersetzung des Silberjodids durch dasselbe herrühre, wenigstens liefsen sich kleine Mengen von Ammoniumjodid nachweisen. Wird das unter Ammoniak geschwärzte Jodsilber einige Zeit ins Dunkle gestellt, so nimmt es eine eigenthümliche röthliche Färbung an. Es scheint beinahe, als ob das Jodsilber unter dem doppelten Einflusse des Ammoniaks und des Licht die meisten Farben des Spectrums annehmen kann, was vielleicht einstens zu einer vollständigen Methode der Heliochromie führen kann.

M. Simpson (2) beschreibt ein neues Doppelsalz zwischen *Calcium- und Silberjodid.* Es bildet sich leicht beim Lösen von feuchtem Jodsilber in Jodcalcium, bis nichts mehr aufgenommen wird; beim Erkalten scheidet es sich in langen weifsen glänzenden Nadeln ab, welche schon durch die geringste Menge Wasser vollständig zersetzt werden.

J. R. Santos (3) hat über das Verhalten des *arsenigs. Silbers* gegen Ammoniak und Essigsäure Mittheilung gemacht. Er findet, dafs beim Fällen von 1 Mol. arsenigs. Natron mit

(1) Sill. Am. J. [3] **15**, 379; Phil. Mag. [5] **6**, 73. — (2) Lond. R. Soc. Proc. **27**, 120. — (3) Chem. News **38**, 94.

3 Mol. salpeters. Silber ein schön gelber, Neigung zum Krystallinischwerden zeigender Niederschlag erhalten wird, der sich selbst im zerstreuten Tageslicht dunkler färbt und in wässerigem Ammoniak nur zum Theil, wenn es dagegen alkalische Nitrate enthält, leicht löslich ist; auch von Essigsäure in der Kälte nur wenig gelöst wird. Wenn dagegen zur Fällung von 1 Mol. Natriumarsenit nur 2 oder 1 Mol. Silbernitrat gebraucht werden, so ist der entstehende Niederschlag sowohl in reinem Ammoniak als in kalter Essigsäure löslich. Es scheint demnach, dafs auch saure Silberarsenite existiren, welche sich von dem dreibasischen Salz AsO_3Ag_3 durch ihre Löslichkeit in Ammoniak und Essigsäure unterscheiden.

A. H. Chester (1) berichtet über die Darstellung von *krystallisirtem Gold und Goldamalgamen.* Das erstere läfst sich erhalten, wenn eine Lösung von Goldchlorid und Chlorammonium in einer flachen Schale der Elektrolyse unterworfen wird. Es scheidet sich hierbei das Gold in federförmigen oder farrenkrautartigen feinen Krystallgebilden ab, welche sich dadurch auszeichnen, dafs zwar der Winkel, welchen die beiden Seitenrippen mit einander bilden, 120° beträgt, dagegen der Winkel derselben mit der Mittelrippe von 30° und 90° bis ca. 50° und 70° schwanken kann. Krystalle von Goldamalgam lassen sich leicht erhalten, wenn man auf der Oberfläche eines Stückchen reinen Goldes ein Amalgam sich bilden läfst und nun den Ueberschufs des Quecksilbers mit einer verdünnten Salpetersäure hinwegnimmt. Es bilden sich so mefsbare, aus hexagonalen Prismen mit aufgesetzten Pyramiden bestehende Krystalle. Auch beim Auflösen von gefälltem Gold in Quecksilber und Behandeln der erkalteten Masse mit Salpetersäure entstehen Krystalle eines etwa 6 Proc. Quecksilber enthaltenden Amalgams.

Nach Kasanzeff (2) ist die Zusammensetzung der flüssigen, beim Pressen durch sämisches Leder unter gewöhnlichen Temperaturverhältnissen hindurchgehenden *Goldamalgame* eine

(1) Sill. Am. J. [3] **16**, 29. — (2) Ber. 1878, 1255 (Corresp.).

constante; sie enthalten unter diesen Umständen 0,126 Proc. Gold. Er vergleicht daher diese filtrirbaren Amalgame mit den Lösungen fester Körper. Zur Trennung dieser Lösungen von Gold in Quecksilber von dem suspendirten Golde eignen sich am besten Capillarröhren von 0,15 bis 0,40 mm Weite. Die auf diesem Wege ausgeführten Versuche ergaben, dafs der Goldgehalt der bei 0° filtrirten Amalgame 0,110 Proc., bei 20° 0,126 Proc., bei 100° 0,650 Proc. beträgt, und zwar sind diese Werthe anabhängig von dem Druck oder der äufseren Beschaffenheit des Goldes. Er hat ferner die Einwirkung der Salpetersäure auf die flüssigen Amalgame untersucht und gefunden, dafs die beim Auflösen in Salpetersäure sich bildenden Amalgame von der Temperatur der Filtration, der Temperatur bei der Auflösung in Salpetersäure und der Concentration der letzteren abhängig ist. Ueberhaupt haben die hierdurch entstehenden Amalgame eine gelbe bis braune Farbe und enthalten wenig Quecksilber (8,4 bis 18,4 Proc. Hg.), was darauf hinweist, dafs, wie Hydrate in Lösungen, Amalgame in Quecksilber aufgelöst sein können.

A. Scheurer-Kestner (1) hat Seine (2) früheren Beobachtungen, dafs die Löslichkeit des Platins in Schwefelsäure mit der Concentration wächst, an der noch bedeutend gröfseren Löslichkeit des Platins in rauchender Schwefelsäure bestätigt gefunden. Bei der Darstellung derselben aus dem Natriumbisulfat in einer mit Platin ausgekleideten Retorte ging für ein kg Nordhäuser Schwefelsäure ein g Platin in Lösung.

S. E. Phillips (3) hat eine Studie über die *Platinammonium*verbindungen veröffentlicht. Die Abhandluug enthält eine Kritik der jetzt gebräuchlichen Auffassungsweise derselben und stellt dieselbe in Parallele mit den Alkaloïden. Ein kurzes Referat läfst sich jedoch über diese neuen Ansichten nicht geben.

E. v. Meyer (4) hat durch Zersetzung des Platinsalmiaks mit Kalilauge eine Reihe stickstoffhaltiger Platinverbindungen

(1) Compt. rend. **86**, 1082. — (2) JB. f. 1876, 1090. — (3) Chem. News **37**, 209 u. 231. — (4) J. pr. Chem. [2] **18**, 305.

erhalten, welche Er wegen ihrer Explosivität beim Erhitzen unter dem Namen *Knallplatine* zusammenfaſst und welche alle darin übereinstimmen, daſs sie Platin und Stickstoff in dem Atomverhältniſs 1 : 1 enthalten. Zu ihrer Darstellung werden abgewogene Mengen von Platinsalmiak mit wenig Wasser angerührt und in der Siedhitze durch eine Kalilauge von bestimmtem Gehalt zersetzt, wobei die mehr oder weniger rasche Art des Zusetzens derselben von Einfluſs auf die Zusammensetzung der entstehenden Körper ist. Das Hauptproduct der Zersetzung scheidet sich nach dem Erkalten als gelbes, in Wasser und verdünnter Essigsäure kaum lösliches Pulver ab, welches durch mehrfache Behandlung mit kochendem und anfänglich mit Essigsäure angesäuertem Wasser gereinigt wird. Wird der Platinsalmiak mit einer ungenügenden Menge Kalilauge tropfenweise zersetzt, so wird ein Knallplatin von der empirischen Zusammensetzung PtO_3NH_6Cl erhalten, dessen Formel aber wahrscheinlich vier mal so groſs anzunehmen ist, und das Er deshalb als Tetrachlorknallplatin bezeichnet. Viel leichter als wie diese Verbindung lassen sich jedoch chlorärmere Verbindungen erhalten, über deren Entstehungsweise folgende Gleichungen Rechenschaft geben:

I. $Pt_4O_{12}N_4H_{24}Cl_4 + KOH = KCl + Pt_4O_{12}(OH)N_4H_{24}Cl_3$
Tetrachlorknallplatin — Trichloroxyknallplatin.

II. $Pt_4O_{12}N_4H_{24}Cl_4 + 2\,KOH = 2\,KCl + Pt_4O_{12}N_4H_{22}Cl_2 + 2\,H_2O$
Dichlorknallplatin.

III. $Pt_4O_{12}N_4H_{24}Cl_4 + 3\,KOH = 3\,KCl + Pt_4O_{12}(OH)N_4H_{22}Cl + 2\,H_2O$
Chloroxyknallplatin.

Tetrachlorknallplatin $Pt_4O_{12}N_4H_{24}Cl_4$, die Verbindung ist sehr schwer rein zu erhalten; ist ein schwacher Ueberschuſs von Alkali zugegen, so bilden sich leicht Knallplatine von geringerem Chlorgehalt. Auch durch Ammoniak werden Chloratome herausgenommen, zwei werden hierbei leicht, das dritte schwieriger eliminirt, während das vierte fest gebunden bleibt. Die durch Ammoniak entstehenden Verbindungen zeichnen sich dadurch aus, daſs sie beim Erhitzen noch heftiger explodiren als das ursprüngliche Knallplatin. Bemerkenswerth ist auch das Ver-

halten des Tetrachlorknallplatins gegen Oxalsäure, die bei Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure und gelindem Erwärmen unter lebhafter Kohlensäurentwicklung zersetzt wird. *Trichloroxyknallplatin* $Pt_4O_{12}N_4H_{24}Cl_3(OH)$, scheint sich besonders leicht zu bilden, wenn Platinsalmiak mit ungenügenden Mengen Kalilauge 4,5 bis 5 Mol. KOH zersetzt wird und zwar so, dafs das Alkali ziemlich schnell hinzugefügt wird. Beim Erhitzen auf 150° verliert es $3H_2O$, beim stärkeren Erhitzen findet totale Zersetzung unter Explosion statt. Ammoniak entzieht demselben Chlor, doch erstreckt sich die Einwirkung nur auf zwei Atome. Oxalsäure reducirt es in ähnlicher Weise wie die erstere Verbindung. Im Wasserstoffgas gelinde erwärmt, wird es unter heftiger Reaction und Wasserbildung zersetzt, ein Theil des Stickstoffs entweicht als Gas, ein anderer wird als Ammoniak resp. Salmiak gewonnen, so dafs es scheint, als ob nicht alle Stickstoffatome in derselben Weise gebunden seien, was auch noch durch das Verhalten gegen Salzsäure bestätigt wird. *Dichlorknallplatin* $Pt_4O_{12}N_4H_{22}Cl_2$, bildet sich wenn Platinsalmiak mit Kalilauge in mäfsigen Portionen erhitzt wird. Es verhält sich dem vorigen Salz sehr ähnlich, durch Erhitzen auf 145° werden $3H_2O$ ausgetrieben, bei stärkerem Erhitzen tritt Explosion ein. Beim Erwärmen mit Oxalsäure tritt reichliche Kohlensäureentwicklung, beim Erhitzen im Wasserstoff, Bildung von Wasser und Ammoniak ein; der in dieser Form aufgetretene Stickstoff scheint genau $^3/_4$ des gesammten Stickstoffs auszumachen. Auch nascirender Wasserstoff mit Zink und Schwefelsäure entwickelt reducirt es vollständig. Wird schweflige Säure in Wasser geleitet, worin dasselbe suspendirt ist, so löst es sich vollständig, und auf Zusatz von reinem Natriumcarbonat gewinnt man das schwer lösliche, von Birnbaum (1) beschriebene, in Nadeln krystallisirende Doppelsalz $(PtSO_3 . 3Na_2SO_3)_2 + 3H_2O$. *Chloroxyknallplatin* $Pt_4O_{12}N_4H_{22}Cl(OH)$, wurde erhalten durch so langes Erhitzen von Platinsalmiak mit 4,7 Mol. Kalihydrat,

(1) JB. f. 1866, 269.

welche auf einmal zugesetzt waren, bis keine Spur von Ammoniak mehr entwich. Die Verbindung verliert beim Erhitzen auf 152° 4 Mol. Wasser; von Oxalsäure wird sie merkwürdigerweise fast gar nicht angegriffen; die Einwirkung des Wasserstoffs verläuft jedoch wie bei den anderen Knallplatinen, nur werden bloſs zwei N-Atome als Ammoniak frei gemacht. Auſser diesen Verbindungen, aus deren Bildung Er den Schluſs zieht, daſs in dem Platinsalmiak die beiden Mol. NH_4Cl nicht in der gleichen Weise gebunden seien, scheinen auch noch andere Verbindungen möglich zu sein. So erhielt Er einmal bei der Darstellung des Trichloroxyknallplatins eine stark gelbe Lösung, welche nach Zusatz von wenig Kalihydrat längere Zeit zum Sieden erhitzt, einen tief chocoladebraunen Niederschlag gab, welcher nach dem Auskochen mit verdünnter Essigsäure und Wasser einer Verbindung von der Formel $Pt_3O_8N_3H_{14}Cl$ entsprach. Versuche, die Constitution dieser eigenthümlichen Verbindungen aufzuhellen, ergaben kein befriedigendes Resultat. Bei der Einwirkung von Kalihydrat auf Platinmethylammoniumchlorid wurden dunkel gefärbte Niederschläge erhalten, von denen einer, ein hartes dunkles Pulver, Stickstoff und Platin im Verhältniſs 1 : 1 und bei Annahme von 4 Pt 2 Cl enthielt. Gleichfalls ohne Resultat waren auch die Versuche, welche über die Zersetzung des Platinchlorür-Chlorammoniums $[PtCl_2(NH_2Cl)_2]$ durch Kalihydrat angestellt wurden. Erwähnenswerth ist noch das Verhalten des *Platinoxydhydrats* gegen Ammoniak; wird dasselbe mit wässerigem Ammoniak erwärmt oder in Ammoniak erhitzt, so nimmt es eine kleine Menge (0,57 Proc.) Ammoniak auf, wodurch es sich in seinem Verhalten so verändert, daſs es im Wasserstoff nicht mehr erglüht, während dieſs bei dem ursprünglichen Platinoxydhydrat der Fall ist.

L. F. Nilson (1) hat die bei Seinen (2) weiteren Untersuchungen über die *Platojodonitrite* erhaltenen Resultate mitgetheilt. Die Salze lassen sich meistens durch doppelte Zer-

(1) Ber. 1878, 879. — (2) JB. f. 1877, 313.

setzung des Baryumplatojodonitrits mit den Sulfaten anderer Metalle erhalten. Nur die Silber-, Blei- und Quecksilberverbindungen werden durch Fällen der Baryumsalzlösung mit den betreffenden Nitraten, die Calcium- und Strontiumverbindung direct durch Einwirkung von Jod und Alkohol auf die Platonitrite dargestellt. Die Silber-, Thallium-, Blei- und Hydrargyroverbindungen sind in Wasser unlöslich, die übrigen sind löslich und lassen sich häufig in schönen Krystallen erhalten, nur das Silbersalz ist völlig amorph. Die Salzlösungen der positiveren Metalle können selbst bei 100° ohne Zersetzung eingedampft werden. Die Lösungen der schwächeren Basen zersetzen sich dagegen unter Entwicklung von salpetriger Säure und Abscheidung von Platinjodür, es ist daher in allen Fällen besser, die Salze durch Abdampfen im Vacuum über Schwefelsäure krystallisiren zu lassen; einige wie die Chrom- und Thoriumverbindung lassen sich überhaupt nicht in fester Form erhalten. Das Kupfersalz scheidet fortwährend einen schwarzen amorphen Körper aus und ist deshalb auch nicht in reinem Zustand zu gewinnen; auch die Salze der selteneren Erdmetalle sind geneigt zu zerfallen. Versetzt man die Lösung des Baryumplatojodonitrits mit Quecksilberchlorid, so fällt alles Jod als Quecksilberjodid nieder und das Filtrat liefert beim Abdampfen kleine gelbe noch nicht näher untersuchte Krystalle, wahrscheinlich von einem *Baryumplatochloronitrit.* In fester Form sind manche Salze sehr beständig und verlieren bei höherer Temperatur nur ihr Krystallwasser, andere werden hierbei in Nitrit und Platinjodür, noch andere, deren Nitrite nicht existiren können, in salpetrige Säure und freies Jod vollkommen zerlegt. Beim Aufbewahren im Licht erleiden manche Salze eine oberflächliche Schwärzung. Dargestellt und näher untersucht sind folgende:

I. Salze mit einwerthigen Metallen:

Kaliumplatojodonitrit $K_2N_2O_4J_2Pt + 2\,H_2O$;

Rubidiumplatojodonitrit $Rb_2N_2O_4J_2Pt + 2\,H_2O$,
glänzende luftbeständige Tafeln.

Cäsiumplatojodonitrit $Cs_2N_2O_4J_2Pt + 2\,H_2O$,
lebhaft glänzende vierseitige luftbeständige Säulen in Wasser verhältnifsmäfsig schwer löslich.

Ammoniumplatojodonitrit $(NH_4)_2N_2O_4J_2Pt + 2\,H_2O$,
grofse glänzende Tafeln.

Thalliumplatojodonitrit $Tl_2N_2O_4J_2Pt$,
schwerer gelber krystallinischer Niederschlag.

Natriumplatojodonitrit $Na_2N_2O_4J_2Pt + 4\,H_2O$,
grofse vierseitige schiefe glänzende luftbeständige Säulen.

Lithiumplatojodonitrit $Li_2N_2O_4J_2Pt + 6\,H_2O$,
lange glänzende etwas zerfliefsliche Prismen.

Silberplatojodonitrit $Ag_2N_2O_4J_2Pt$,
sehr unbeständiger unter Bildung von Jodsilber zersetzbarer Niederschlag.

II. Salze mit zweiwerthigen Metallen :

Calciumplatojodonitrit $CaN_2O_4J_2Pt + 6\,H_2O$,
lange vierseitige glänzende luftbeständige Prismen.

Strontiumplatojodonitrit $SrN_2O_4J_2Pt + 8\,H_2O$,
grofse glänzende vierseitige Säulen und Tafeln.

Baryumplatojodonitrit $BaN_2O_4J_2Pt + 4\,H_2O$,
wurde schon früher beschrieben.

Bleiplatojodonitrit $PbN_2O_4J_2Pt + Pb(OH)_2$,
undeutlich krystallinischer unlöslicher Niederschlag.

Magnesiumplatojodonitrit $MgN_2O_4J_2Pt + 8\,H_2O$,
grofse dünne glänzende vierseitige Tafeln.

Manganplatojodonitrit $MnN_2O_4J_2Pt + 8\,H_2O$,
dünne sechsseitige glänzende Tafeln.

Kobaltplatojodonitrit $CoN_2O_4J_2Pt + 8\,H_2O$,
dünne schmutzig-gelbe vierseitige luftbeständige Prismen.

Nickelplatojodonitrit $NiN_2O_4J_2Pt + 8\,H_2O$,
schön grüne vierseitige Prismen.

Ferroplatojodonitrit $FeN_2O_4J_2Pt + 8\,H_2O$,
schöne kleine grünlich-gelbe schiefe vierseitige Säulen.

Kupferplatojodonitrit läfst sich nicht rein erhalten, wahrscheinlich grüne vierseitige Prismen.

Zinkplatojodonitrit $ZnN_2O_4J_2Pt + 8\,H_2O$,
kleine dünne vierseitige luftbeständige Prismen.

Cadmiumplatojodonitrit $CdN_2O_4J_2Pt + 2\,H_2O$,
lebhaft gelbe glänzende dreiseitig zugespitzte Krystalle.

Hydrargyroplatojodonitrit $Hg_2N_2O_4J_2Pt + Hg_2O + 9\,H_2O$,
unlöslich dunkelbrauner undeutlich krystallinischer Niederschlag.

III. Salze von sechswerthigen Metallen :

Berylliumplatojodonitrit $Be_2(N_2O_4J_2Pt)_3 + 18\,H_2O$ (Be = 13,8),
kleine vierseitige gelbe Tafeln.

Aluminiumplatojodonitrit $Al_2(N_2O_4J_2Pt)_3 + 27\,H_2O$,
kleine gelbe Nadeln.
Ferriplatojodonitrit $Fe_2(N_2O_4J_2Pt)_3 + 6\,H_2O$,
äufserst feine gelblich-grüne Nadeln.
Yttriumplatojodonitrit $Y_2(N_2O_4J_2Pt)_3 + 27\,H_2O$,
gelblich-grüne zerfliefsliche Krystallmasse.
Erbiumplatojodonitrit $Er_2(N_2O_4J_2Pt)_3 + 18\,H_2O$.
Cerplatojodonitrit $Ce_2(N_2O_4J_2Pt)_3 + 18\,H_2O$.
Lanthanplatojodonitrit $La_2(N_2O_4J_2Pt)_3 + 24\,H_2O$.
Didymplatojodonitrit $Di_2(N_2O_4J_2Pt)_3 + 24\,H_2O$,
sind gleichfalls gelblich-grüne zerfliefsliche Krystallmassen.

D. Cochin (1) hat durch Zusammenschmelzen von Platinchlorür $PtCl_2$ mit Phosphorplatinchlorür PCl_3PtCl_2 (2) ein *Diplatinophosphorchlorür* PCl_3, $2\,PtCl_2$ dargestellt. Man beobachtet hierbei eine beträchtliche Erhöhung der Temperatur, auch verdickt sich die Masse und wird beinahe fest gegen Ende der Operation. Der Körper löst sich in Alkohol unter Bildung des Aethers $P(OC_2H_5)_3 \,.\, 2\,PtCl_2$. Die tiefrothe Lösung desselben giebt mit Wasser und Aether keinen Niederschlag, aber mit Anilin, Toluidin u. a. findet eine Einwirkung statt. Die Mischung im Wasserbad erhitzt, scheidet beim Erkalten gelbliche oder grünliche Krystalle aus, welche phosphorfrei sind und aus einer Doppelverbindung des Platinchlorürs mit Anilin resp. Toluidin $PtCl_2$, $2\,C_6H_7N$ resp. $PtCl_2$, $2\,C_7H_9N$ bestehen. Die von den Krystallen befreite Flüssigkeit giebt auf Zusatz von Wasser einen reichlichen krystallinischen Niederschlag, welcher aus der Verbindung $P(OC_2H_5)_3$, $Pt(C_6H_5NH)_2$, $2\,HCl$ resp. $P(OC_2H_5)_3$, $Pt(C_7H_7NH)_2$, $2\,HCl$ besteht. Er hat ferner versucht das Anilin und Toluidin mit dem aus dem Diphosphorplatinchlorid entstehenden Methyl- oder Aethyläther $P_2(OC_2H_5)_6$, $PtCl_2$ zu verbinden und dabei folgende krystallisirte Körper erhalten :

$P_2(OC_2H_5)_6$, $Pt(C_6H_5NH)_2$, $2\,HCl$;
$P_2(OC_2H_5)_6$, $Pt(C_7H_7NH)_2$, $2\,HCl$; $P_2(OCH_3)_6$, $Pt(C_6H_5NH)_2$, $2\,HCl$;
$P_2(OCH_3)_6$, $Pt(C_7H_7NH)_2$, $2\,HCl$ (3).

(1) Compt. rend. **86**, 1402. — (2) JB. f. 1870, 384. — (3) Vgl. auch JB. f. 1876, 298.

H. St.-Claire Deville und H. Debray (1) haben eine neue *Palladiumverbindung* dargestellt. Wenn man eine Lösung von Palladiumchlorür $PdCl_2$ bei Gegenwart von Chlorammonium mit starker Salpetersäure behandelt, so scheidet sich ein schön rother krystallinischer Niederschlag von Palladiumchlorid-Chlorammonium $PdCl_4$, $2 NH_4Cl$ aus, welcher wie die entsprechenden Verbindungen des Platins und Iridiums schwer löslich ist. Sie glaubten daher durch Behandlung gewisser Mutterlaugen, welche vorzugsweise das Chlorid des Dipalladamins $(NH_3)_4PdCl_2$ enthielten, mit Königswasser und einem Ueberschuſs von Salmiak das Metall in Form des oben erwähnten Doppelsalzes ausfällen zu können, erhielten jedoch statt dessen einen röthlich schwarzen Niederschlag, der durch seine Farbe und geringe Löslichkeit an das Iridiumchlorür-Chlorammonium $IrCl_2 . NH_4Cl$ erinnert, aber aus einem neuen *Palladaminchlorid* $PdCl_3 . 2NH_3$ besteht. Derselbe läſst sich ferner leicht aus dem gelben schwer löslichen Palladaminchlorid $(NH_3)_2PdCl_2$ durch Behandlung mit Chlor erhalten :

$$2\,Pd(NH_3)_2Cl_2 + Cl_2 = 2\,Pd(NH_3)_2Cl_3,$$

wie denn auch die erste Einwirkung des Königswassers auf die Lösung des Dipalladaminchlorids in Bildung des gelben Palladaminchlorids besteht. Durch Wärme wird dieses neue Sesquichlorid leicht zerstört; es schmilzt zuerst und zersetzt sich lebhaft in Chlorwasserstoff, Chlorammonium und Stickstoff, welcher gleichzeitig mit etwas Chlor entweicht; auch beim Kochen mit Wasser zersetzt es sich unter lebhafter Entwicklung von Stickstoff. Das Palladium wird in Chlorür übergeführt, welches in Verbindung mit einem Theil des Ammoniaks in Lösung bleibt.

C. Seubert (2) hat aus der genauen Analyse des Iridiumammoniumchlorids und des Iridiumkaliumchlorids für das Atomgewicht des *Iridiums* den Werth 193,74 (wenn H = 1) abgeleitet.

Derselbe (3) hat über einige *Doppelsalze des Iridiums mit Alkalisulfiten* Mittheilung gemacht. Bei der Trennung des

(1) Compt. rend. **86**, 926. — (2) Ber. 1878, 1767. — (3) Ber. 1878, 1761.

Iridiums vom Rhodium mittelst Natriumsulfit erhält man Doppelsalze des Iridiums mit demselben in Form mehr oder weniger voluminöser weifsgelber Niederschläge. In einem der zur Ausfällung benützten Kolben schieden sich weifsgelbe atlasglänzende Schüppchen von der Zusammensetzung $IrSO_3$, $3Na_2SO_3 + 10H_2O$ ab, welche sich von dem gröfstentheils entstehenden amorphen Niederschlag durch Abschlemmen trennen lassen; in einem anderen Kolben bestand der Niederschlag vorwiegend aus breiten weifsen Nadeln von der Zusammensetzung $IrH_2(SO_3)_2$, $3Na_2SO_3 + 4H_2O$. Ein drittes Salz endlich schied sich in Form sternförmig gruppirter sehr dünner Nadeln an den Wänden des Glasballons aus. Es besafs die Zusammensetzung $IrH_2(SO_3)_2$, $3Na_2SO_3 + 10H_2O$. Sämmtliche Salze sind in kaltem Wasser nur unerheblich löslich, in heifsem reichlicher aber nicht ohne Zersetzung, sie reagiren sauer; in Säuren lösen sie sich unter Entwicklung von schwefliger Säure, durch oxydirende Körper geht die helle Farbe der Lösung in Grün, dann in Blau über. Alkalien und Chloralkalien fällen weifse Niederschläge, die alles Iridium enthalten, ebenso verhält sich Silbernitrat. Beim Erhitzen färben sie sich dunkler unter Entweichen von schwefliger Säure; beim Glühen hinterbleibt ein Skelett von schwarzem Iridium und schwefels. Natron. Er hat ferner Versuche angestellt um zu erfahren, ob die bei der Einwirkung von schwefligs. Salzen auf Iridiumlösung entstehende vorübergehende Rothfärbung von einem Zwischenproduct herrühre und zu diesem Ende schweflige Säure auf Iridiumsalmiak einwirken lassen. Es wurde hierbei ein moosgrünes Pulver erhalten, das in Wasser gelöst, bei starker Concentration zuerst braunrothe Nadeln des schon von Claus (1) beschriebenen Iridiumammoniumsesquichlorids Ir_2Cl_6, $6NH_4Cl + 3H_2D$, später bei starker Abkühlung schön orangerothe glänzende ungemein leicht lösliche, aber nicht zerfliefsliche, sauer reagirende Krystalle absetzt, welche die Zusammensetzung $IrCl_2$, SO_3H_2

(1) JB. f. 1858, 210.

$+ 4 NH_4Cl$ besitzen. Es ist eine Säure, macht aus Alkalicarbonaten die Kohlensäure frei und giebt damit rothe sehr unbeständige Salze, welche schon beim Erwärmen auf dem Wasserbade ihre Krystallisationsfähigkeit vollkommen verlieren und aus ihrer Lösung auf Zusatz von Weingeist als schweres dunkelrothes Oel abgeschieden werden, das beim Behandeln mit absolutem Alkohol zu einer ziegelrothen Masse erstarrt. Das Kaliumsalz ist zusammengesetzt: $IrCl_2, SO_3K_2 + 2 NH_4Cl + 4 H_2O$; das Ammoniumsalz: $IrCl_2, SO_3(NH_4)_2 + 2 NH_4Cl + 4 H_2O$.

S. Kern (1) hat die Reactionen des *Davyums* noch einmal sorgfältig wiederholt und Seine (2) früheren Angaben bestätigt gefunden. Da jedoch die Menge desselben in den Platinerzen gewöhnlich nur 0,0008 bis 0,001 Proc. beträgt, so ist die bis jetzt erhaltene Menge noch zu gering um ausführlichere Untersuchungen damit anzustellen.

(1) Chem. News 37, 65. — (2) JB. f. 1877, 316.









